

2次非線形光学定数の絶対値スケール

庄 司 一 郎

博士論文

2次非線形光学定数の絶対値スケール

1998年11月

東京大学工学部物理工学科

庄司 一郎

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景と目的	1
1.2 論文の構成	3
第2章 コングルエント LiNbO_3 の非線形光学定数の決定	5
2.1 はじめに	5
2.2 第2高調波発生法による測定	5
2.2.1 ウェッジ法による測定	6
2.2.2 ウェッジ法と回転型 Maker フリンジ法の比較	12
2.2.3 $1.064 \mu\text{m}$ での d_{31} の測定	14
2.3 多重反射の効果	16
2.3.1 SHG 測定における多重反射効果の影響	16
2.3.2 多重反射効果による SHG パワー補正因子	17
2.4 パラメトリック蛍光法による測定	21
2.5 差周波発生法による測定	23
2.6 まとめ	26
第3章 その他の結晶の非線形光学定数の決定	29
3.1 はじめに	29
3.2 測定手法	30
3.3 KH_2PO_4 (KDP), Quartz	33
3.4 MgO ドープ LiNbO_3	34
3.5 LiTaO_3	35
3.6 KNbO_3	36
3.7 KTiOPO_4 (KTP)	39
3.8 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO)	42
3.9 化合物半導体	43
3.9.1 GaAs	43
3.9.2 GaP	46
3.9.3 $\alpha\text{-ZnS}$	47
3.9.4 CdS	49
3.9.5 ZnSe	49
3.9.6 CdTe	52
3.10 非線形光学定数の波長分散と Miller 則	52
3.11 まとめ	56

第4章 総括	60
補遺 A 多重反射効果を考慮したSHG 理論解析	61
A.1 はじめに	61
A.2 平行平板中の無限平面波に対する理論解析	61
A.3 ウェッジ試料中の Gaussian 平面波に対する理論解析	67
補遺 B 点群 $\bar{4}3m$ 結晶の (111) 面に基本波を垂直入射した場合の d_{eff} の導出	68
B.1 はじめに	68
B.2 d_{eff} の導出	68
謝辞	71
参考文献	72
研究業績リスト	77

第1章 序論

1.1 研究の背景と目的

レーザの出現とともに誕生した非線形光学は着実に発展し続け、光第2高調波発生素子や光パラメトリック発振器といった波長変換素子が実用段階に到達している。2次非線形光学定数は、これら非線形光学素子の性能を決定づける重要な物理量である。その正確な絶対値を把握することは素子の設計に不可欠であるのはもちろんのこと、3次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の標準値を決定する際にも、その値が $\chi^{(2)}$ カスケードイングプロセスとの比較により得られしかも $\chi^{(2)}$ の値の2乗で効くために極めて重要である。また、巨視的な非線形感受率ばかりでなく、分子レベルの超分極率(2次, 3次非線形分極率 β , γ)も、もとをたどれば quartz の2次非線形光学定数 d_{11} の値をもとにして決定されたスケールが用いられており、 d_{11} の絶対値が正しくなければすべて間違った値となってしまう。さらに、非線形光学過程の理論的研究も非線形光学定数の正確な値を知ること無しには成し得ない。

初めて第2高調波発生(SHG; Second-Harmonic Generation)が観測されたのは1961年のことであるが[1], それ以来さまざまな物質の非線形光学定数の値について数多くの報告がなされてきた。しかしながら、これまで報告されてきた非線形光学定数の絶対値は測定ごとに異なっており、しかもその差異は驚くほど大きく、正しい値が定まっていないのが現状であった。そしてこの状況は、LiNbO₃のような最もメジャーな非線形光学物質でさえ何ら変わりなかった。

このような大きな差異が生じ、ただ一つであるはずの正しい値が得られるに到っていない理由として、以下の3点が考えられる。まず1つは、測定法によって結果が全く異なっていたことである。2次非線形光学定数を決定するのに用いられる代表的な測定法には、SHG法とパラメトリック蛍光(PF; Parametric Fluorescence)法の2つがある。これら2つの測定法では本質的には同じ結果が得られるはずであるのに、実際には全く異なる値が報告されてきた。表1.1にSHG法とPF法で測定された、LiNbO₃, KTiOPO₄(KTP), LiIO₃, AgGaS₂の非線形光学定数の報告値を示す。いずれの物質でもPF法による値の方がSHG法で得られた値よりもかなり大きい。例えばLiNbO₃の d_{31} では、MillerらによってSHG法で決定された値 $d_{31} = 4.4$ pm/V(第2高調波波長 $0.532 \mu\text{m}$) [2]に対し、Choy and ByerによってPF法で決定された値は $d_{31} = 5.8$ pm/V(ポンプ光波長 $0.488 \mu\text{m}$) [3]と30%以上も大きい。たとえ非線形光学定数には波長分散があっても短波長での値が大きくなるにしても、これほどの差異の大きさは異常である。

これまで、非線形光学定数は大部分が参照物質の値との相対値を求める相対測定によって決定されてきた。そのため、PF法による絶対値のデータをベースにした絶対値スケール [12] と、SHG法をベースとした絶対値スケール [11, 13] とでは、PF法による絶対値スケールが50%以上も大きかった。最近になっていくつかの信頼に足る値がSHG法による絶対測定で決定され、現在ではSHG法で得られた絶対値をベースとする値を標準値として受け入れる方向に収束しつつある [11]。しかし、上記2つの方法による報告値の差異の原因は何なのか、また、その差

異は本質的なものなのかたまたまの誤りであるのかについては解明されないままであった。

2つめは、多重反射の効果が考慮されてこなかったことである。SHG, PF いずれの場合でも、平行平板かそれに近い試料を用いた時には試料内部で多重反射が生じる。したがって、第2高調波やシグナル光の出力には多重反射による干渉効果の影響が現れる。ところが、過去に行われた測定の大部分では、それが無視あるいは見過ごされてきた。この多重反射の効果は屈折率の大きな材料で特に顕著であり、これを無視した解析は、得られる値に相当な誤差を生む原因となってしまう。試料内での基本波・第2高調波の多重反射については、SHG理論が展開されたごく初期の段階に既に議論されていたが [14]、実際にその効果を考慮し、観測を行った研究はごく一部に過ぎなかった [15]。

3点目は、非線形光学定数の波長依存性が Miller 則 [16] に従うと仮定されてきたことである。Miller 則は、以下の式 (1.1) で定義される Miller's Δ が波長によらず一定であるとする法則である。

$$\Delta_{ijk} = \frac{d_{ijk}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)}{[n_i^2(\omega_3) - 1][n_j^2(\omega_1) - 1][n_k^2(\omega_2) - 1]} \quad (1.1)$$

ここで、 $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ であり、 $n_i(\omega_3)$ などは屈折率を示す。すなわち、ある波長で測定された非線形光学定数を別の波長での値にスケールリングする際には、Miller 則がその正しいことを前提として用いられてきたのである。確かに、古典的な非調和振動子モデルや、系が単一の共鳴周波数しか持たないという近似のもとでは、Miller's Δ が一定であることを示すことができる [17-19]。しかし、当然ながら現実の系では共鳴周波数が多数存在するので、その近似が妥当であるかどうかの問題である。実際のところ、Miller's Δ がどこまでの波長域でどの程度一定なのかを実験的に厳密に検証した例はほとんど無かった。したがって、Miller 則が正しくなければ、波長スケールリングされて得られた値は誤っているということになる。

本研究の目的は、2次非線形光学定数の正しい絶対値スケールを確立することにある。そのために、10数種類の重要な非線形光学結晶—コングルエント LiNbO₃, MgO ドープ LiNbO₃, LiTaO₃, KNbO₃, KTP, β -BaB₂O₄ (BBO), quartz, KH₂PO₄ (KDP), GaAs, GaP, α -ZnS, CdS, ZnSe, CdTe—の非線形光学定数の絶対値を正確に決定した。本研究の特色は、これだ

表 1.1 SHG 法と PF 法によって決定された非線形光学定数の絶対値の比較^a

結晶	d_{ij} (pm/V)	SHG 法	PF 法
LiNbO ₃	d_{31}	4.4 (0.532) [2] ^b	5.8 (0.488) [3]
KTP	d_{15} ^c	3.8 (0.440) [4]	4.1 (0.527) [5]
		2.5 (0.650) [6]	
LiIO ₃	d_{31}	4.2 (0.532) [7]	7.3 (0.488) [3]
AgGaS ₂	d_{36}	22 (0.532) [8]	31 (0.600) [9]

^a() 内は測定波長で、SHG 法では第2高調波、PF 法ではポンプ光波長 (単位 μm) を示す。

^b d_{15} (quartz) との相対値と $d_{15}(\text{quartz}) = 0.30 \text{ pm/V}$ (0.532 μm) [10, 11] を用いて算出した。

^c d テンソル成分は Roberts の表記法 [11] に従った (第3章参照)。

け多くの物質について以下に述べるような独自の手法により首尾一貫した測定を遂行したことにある。

まず、測定法はSHG法、PF法、差周波発生(DFG; Difference-Frequency Generation)法の3つを用いた。SHG法では全ての結晶について測定を行った。本研究では非位相整合法により絶対測定または相対測定を行った。PF法ではコングルエント LiNbO_3 と5% MgO ドープ LiNbO_3 について絶対測定を行った。DFG法ではコングルエント LiNbO_3 の非線形光学定数の絶対値を決定した。非線形光学定数を測定する手法としてDFGを適用したのは本研究が初めてである。3種類の手法を用いることにより、測定法ごとに得られる値に本当に差異が生じるのかどうかを検証した。

また、測定はいくつかの異なる波長で行い、非線形光学定数の波長依存性を調べると同時に、Miller則の有効性について検討した。SHG法では基本波波長 $1.548\ \mu\text{m}$ 、 $1.533\ \mu\text{m}$ 、 $1.313\ \mu\text{m}$ 、 $1.064\ \mu\text{m}$ 、 $0.852\ \mu\text{m}$ 、 $0.532\ \mu\text{m}$ で測定した。PF法ではポンプ光波長 $0.532\ \mu\text{m}$ と $0.488\ \mu\text{m}$ で、DFG法ではポンプ光波長 $0.532\ \mu\text{m}$ で測定を行った。

さらに、本研究では多重反射の効果を完全に取り入れた解析を行うか、または入射端面に無反射コートをした試料を用いることにより、多重反射の効果を考慮した測定を行った。

1.2 論文の構成

本論文ではまず第2章で、本研究における測定の典型例として、コングルエント LiNbO_3 の非線形光学定数の測定について詳述する。 LiNbO_3 は最もよく知られた非線形光学物質であり、大きな非線形光学定数を持つことから、波長変換材料として数多くの研究がなされている。純粋なコングルエント組成の他に、フォトリフラクティブ損傷に対する耐性を向上させるために MgO をドープしたもの、Ti拡散やプロトン交換によって屈折率を大きくして導波路構造にしたものなどが用いられている[21-27]。そのなかで、コングルエント組成の純粋な LiNbO_3 は光学的にも均質な結晶を再現性良く成長できることから、SHG相対測定での参照物質として頻繁に用いられている。このため、1964年の報告[28]を皮切りに LiNbO_3 の非線形光学定数の測定がこれまで数多くなされてきた[2, 3, 28-34]。そのおもな報告値を表1.2に示す。驚くべきことに報告値によっては差異が2倍以上にも達する。このため、 LiNbO_3 との相対測定によって求められた他の物質の非線形光学定数は LiNbO_3 の絶対値そのもののばらつきのためにますます混乱をきたしてきたのである。本研究では LiNbO_3 の非線形光学定数 d_{33} と d_{31} の絶対値を、SHG法、PF法、DFG法の3つの手法を用いて決定し、測定法によって異なる結果が得られていたこれまでの状況に決着をつけた。SHG測定では異なる業者で成長した複数の試料を用いた。無反射コートをした試料と施していない試料の両方を用い、本研究で行った測定と解析の手続きが妥当であるかチェックした。また、多重反射の効果を明らかにするために、入射基本波のビーム径を変えた測定を行った。さらに、SHG相対測定ではウェッジ法と回転型Makerブリッジ法の2つの手法を用い、両者の比較を行った。SHG測定の節では最後に多重反射の効果が測定に及ぼす影響について詳しく考察する。

コングルエント LiNbO_3 以外の物質についても同様の手法で測定を行った。その結果の詳細と過去の測定との比較について第3章で述べる。第3章の終わりには非線形光学定数の波長依存性についての検討も行う。第4章で全体を総括する。

表 1.2 過去に報告された LiNbO_3 の非線形光学定数 (単位 pm/V)

報告者 (報告年)	波長 ^a (μm)	d_{33}	d_{31}
Boyd <i>et al.</i> (1964) [28]	1.058	42 ^b	4.6 ^b
Kleinman and Miller (1966) [29]	1.15	25 ^b	4.1 ^b
Miller and Savage (1966) [30]	1.058	34 ^b	4.6 ^b
Byer and Harris (1968) [31]	λ_p 0.488		6.3
Bjorkholm (1968) [32]	1.152		4.1 ^b
Hagen and Magnante (1969) [33]	1.060		6.0 ^b
Miller <i>et al.</i> (1971) [2]	1.064	27 ^c	4.4 ^c
Levine and Bethea (1972) [34]	1.064		4.8 ^d
Choy and Byer (1976) [3]	λ_p 0.488		5.8
Choy and Byer (1976) [3]	1.318	20 ^e	3.7 ^e

^aSHG での基本波長, または, λ_p と記してある場合には PF でのポンプ光波長を示す。

^bSHG 相対測定による報告値をもとに $d_{36}(\text{KDP}) = 0.39 \text{ pm/V}$ [11] を用いて換算した。

^cSHG 相対測定による報告値をもとに $d_{11}(\text{quartz}) = 0.30 \text{ pm/V}$ [10, 11] を用いて換算した。

^dSHG 相対測定による報告値をもとに $d_{30}(\text{ADP}) = 0.47 \text{ pm/V}$ [10, 11] を用いて換算した。

^eSHG 相対測定による報告値をもとに $d_{31}(\text{LiIO}_3) = 4.2 \text{ pm/V}$ [7] を用いて換算した。

第2章 コングルエント LiNbO_3 の非線形光学定数の決定

2.1 はじめに

この章ではコングルエント LiNbO_3 の非線形光学定数の測定について詳述する。本研究ではコングルエント LiNbO_3 の非線形光学定数 d_{33} と d_{31} を決定した。表 2.1 に、それぞれを決定する際に用いた測定手法と測定波長を示す。SHG 法では d_{33} , d_{31} とともに基本波波長 $1.313 \mu\text{m}$, $1.064 \mu\text{m}$, $0.852 \mu\text{m}$ で測定を行った。PF 法では d_{31} をポンプ光波長 $0.532 \mu\text{m}$, $0.488 \mu\text{m}$ で、DFG 法では d_{31} をポンプ光波長 $0.532 \mu\text{m}$ で測定した。以下の節ではそれぞれの手法での測定とその結果について記述する。また、2.2 節の SHG 測定では、多重反射効果の影響について考察する。

2.2 第2高調波発生法による測定

第2高調波発生 (SHG) 法による測定ではウェッジ法と回転型 Maker フリンジ法を用いた。これらはいずれも非位相整合法である。ウェッジ法では表 2.2 に示すような4つの楔状試料を用いた。いずれの試料もコングルエント組成の Y 板である。うち1枚は基本波波長 $1.313 \mu\text{m}$ での測定専用を用い、入射端面には基本波に対して、出射端面には第2高調波に対して無反射コートを実施してある。それ以外の試料はコーティングされていない。一方、回転型 Maker フリンジ法では住友金属鉱山製の平行平板試料を用いた。厚さ 0.95 mm でコングルエント組成の Y 板である。この試料は基本波波長 $1.064 \mu\text{m}$ において相対測定を行うのに用い、入射端面には基本波波長 $1.064 \mu\text{m}$ に対して、出射端面には第2高調波波長 $0.532 \mu\text{m}$ に対して無反射コートを実施した。

表 2.1 LiNbO_3 の非線形光学定数を決定するのに用いた測定手法と測定波長*

d_{ij}	測定波長					
	$1.313 \mu\text{m}$	$1.064 \mu\text{m}$	$\lambda_p 0.532 \mu\text{m}$	$\lambda_p 0.488 \mu\text{m}$	$0.852 \mu\text{m}$	
d_{33}	SHG (Abs.)	SHG (Abs., Rel.)			SHG (Abs.)	
d_{31}	SHG (Abs.)	SHG (Rel.)	DFG (Abs.)	PF (Abs.)	PF (Abs.)	
					SHG (Abs.)	

*Abs. と Rel. はそれぞれ絶対測定, 相対測定を表す。波長は SHG 基本波波長, または PF, DFG のポンプ光波長 (λ_p) を示す。

表 2.2 ウェッジ法測定で用いたコングルエント LiNbO_3 試料

成長元	厚さ (μm)	ウェッジ角	反射防止膜
住金鉱山	50 - 90	0.19°	有り ($1.313 \mu\text{m}$ 用)
東芝	60 - 105	0.14°	無し
Deltronic	55 - 95	0.13°	無し
住金鉱山	50 - 90	0.13°	無し

2.2.1 ウェッジ法による測定

ウェッジ法で用いた試料の典型的な形状は厚さ $100 \mu\text{m}$ 程度、テーパは 0.15° と小さく、平行平板に近い。このため、無反射コーティングをしていない試料では図 2.1 のように多重反射が生じ、第 2 高調波出力は、Maker フリンジの上に干渉による短周期の振動が重畳した形となる。過去に行われた測定では、この多重反射の効果をできるだけ起こさないために、意図的に試料を厚くしたり、ウェッジ角の大きい試料を用いたりした。しかし、厚い試料を用いるときには平面波近似が有効となるようにビーム径を大きくしなければならず、するとまた多重反射したビーム同士で重なる部分が大きくなってしまふ。また、ウェッジ角を大きくすると特にコヒーレンス長の短い物質では測定精度が落ちる可能性が高くなる。

このようなことから、逆に、薄くかつほとんど平行平板に近い試料を用いて敢えて多重反射の効果を顕著にし、測定結果に対して多重反射の効果を完全に取り込んだ解析を行えば精度の高い測定が実現できるのではないかと考えた。また、無反射コートをして多重反射を起こさなくすることも有効であろう。解析には平面波近似を用いた。後述のように、入射 Gaussian ビームのコンプォーカル長は用いた試料の厚さに比べるとずっと大きく、試料内では平面波と

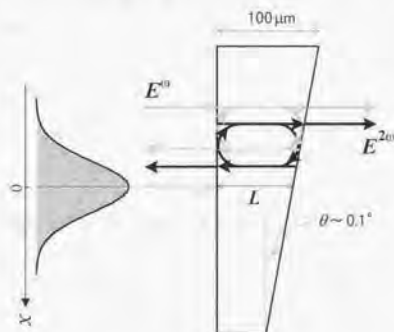


図 2.1 ウェッジ試料に Gaussian 平面波を入射したときの基本波、第 2 高調波の多重反射のようすを表した模式図。

表 2.3 解析で用いたコングルエント LiNbO₃ の屈折率^a

d_{il}	基本波波長					
	1.313 μm		1.064 μm		0.852 μm	
	n^ω	$n^{2\omega}$	n^ω	$n^{2\omega}$	n^ω	$n^{2\omega}$
d_{33}	2.1454	2.1974	2.1563	2.2346	2.1704	2.3023
d_{31}	2.2200	2.1974	2.23216	2.23295	2.2491	2.3023

^aEdwards and Lawrence [36] のデータより得た。

みなせるためこの近似は妥当である。

ウェッジ角 θ の試料から発生する第2高調波について考える。入射基本波は基本 Gaussian ビームで、そのビーム半径を w_x, w_y とする。ここで、 x 方向はテーパのついた方向である。基本波、第2高調波がともに試料の入射端と出射端の両方で多重反射を起こすとす。このとき、厚さ L の試料からの透過第2高調波パワーは次式のように表される。

$$P^{2\omega}(L) = K(P^\omega)^2 \left[\frac{2L^2}{\pi^{1/2} w_x^2 w_y^2 (\Delta k L/2)^2} \right] \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{4x^2}{w_x^2}\right) F[l(x)] G[l(x)] dx. \quad (2.1)$$

ここで、 K は

$$K = \frac{2\omega^2 d^2}{\pi \epsilon_0 c^3 (n^\omega)^2 n^{2\omega}} \quad (2.2)$$

であり、 P^ω は入射基本波のパワー、 c は真空中の光速、 $n^\omega, n^{2\omega}$ はそれぞれ基本波、第2高調波に対する屈折率、 Δk は波数不整合量を表す。 $F[l(x)], G[l(x)]$ は厚さ $l(x) = L + x \tan \theta$ と屈折率 $n^\omega, n^{2\omega}$ の関数で、具体的な表式は補遺 A の (A.28) 式、(A.29) 式に示す。(2.1) 式の導出については補遺 A で詳述する。一方、無反射コートをした試料から生じる第2高調波パワーは次式で表される [3, 35]。

$$P^{2\omega}(L) = K(P^\omega)^2 \left[\frac{L^2}{w_x w_y} \right] \frac{\sin^2(\Delta k L/2)}{(\Delta k L/2)^2}. \quad (2.3)$$

したがって、基本波のパワー P^ω とビーム半径 w_x, w_y 、そして第2高調波パワー $P^{2\omega}$ を測定することにより、非線形光学定数 d の絶対値を求めることができる。屈折率は Edwards and Lawrence のデータを用いた (表 2.3)。

図 2.2 にウェッジ法を用いた絶対測定の測定系を示す。基本波光源には、発振波長 1.313 μm の InGaAsP 分布帰還型 (DFG) 半導体レーザー (日立; Model HL1362AC)、発振波長 1.064 μm の半導体レーザー励起 Nd:YAG リングレーザー (Lightwave; Model 120-01A)、発振波長 0.852 μm の AlGaAs 分布ブラッグ反射器型 (DBR) 半導体レーザー (横河電機; Model YL85XX) の3種類を用いた。これらはいずれも単一縦モードの連続発振で動作する。出力パワーは 4-10 mW 程度と小さくその分発生する第2高調波パワーも小さいが、出力パワー、縦モード特性が非常に安定しており、また、横モード特性が良好な基本 Gaussian 分布を持つことから、S/N 比が高く、再現性の良いデータが得られた。レーザーは 0.1 $^\circ\text{C}$ 以内で温度調整し、動作を安定化させた。

光源から出射された基本波は焦点距離 6.5 mm, 開口数が 0.62 のレンズでコリメートし, 焦点距離 48 mm のレンズで集光し試料に入射する。光源への戻り光を無くすために, 光アイソレータを挿入した。1/2 波長板を用いて基本波の偏光方向を適切な方向に回転した。このときの偏光比は 3000:1 以上であった。赤外透過フィルタは, 半導体レーザそれぞれ自体や 1/2 波長板などの光学素子から発生する第2高調波を吸収するために用いた。試料はビームウェイスットの位置に, 基本波が入射端面に対し垂直に入射されるように設置した。そして, 試料をテーパのついた方向に動かしながら測定した。発生した第2高調波は, 基本波を吸収するための赤外カットフィルタを透過させたあと, 光電子増倍管 (浜松ホトニクス; Model R943-02) で検出した。光電子増倍管は -25°C に冷却して暗電流を抑制した。光電子増倍管からの信号は I-V アンプ (NF; Model LI-76) で増幅し, ロックインアンプ (EG&G; Model 5206) を用いて検出した。ここで, 用いた全てのフィルタや光学素子は無反射コートを施すことによって多重反射による干渉効果を最小限にし, それらの微妙な位置のずれやレーザの発振波長のわずかな変化によるパワーの揺らぎを抑えた。

入射基本波はほぼ理想的な楕円 Gaussian プロファイルを持っていた。直径 $1\ \mu\text{m}$ のピンホールを用いてビームウェイスットでの強度分布を測定することにより, ビーム半径 w_x, w_y を決定した。図 2.3 にビームウェイスットにおいて測定した基本波の典型的なビームプロファイルを示す。 $1/e^2$ 半径は典型的には $20\ \mu\text{m}$ であった。このビーム径に対応するコンフォーカル長は 2 mm 以上あり, 試料の厚さ約 $100\ \mu\text{m}$ に比べて十分長く, 解析に用いた Gaussian 平面波近似は妥当である。

入射基本波のパワーは National Institute of Standards and Technology (NIST) および National Physical Laboratory (NPL) に準拠した, 感度較正済みの Ge のフォトディテクタ (Newport; Model 818-IR) とパワーメータ (Newport; Model 835) を用いて測定した。第2高調波の絶対パワーを求めるために, 第2高調波検出系の感度較正を細心の注意を払って行った。まず, 光電子増倍管の受光面には 5% 程度の感度むらがあるため, 第2高調波が常に同じビーム径 (約 1.5 mm) で同じ場所に当たるようにした。光電子増倍管の光電面の感度には波長依存性が存在するので, 感度較正は第2高調波波長かそれに近い波長で次のように行った。まず, 基本波波長 $1.313\ \mu\text{m}$ での測定では, 感度較正法の信頼性のチェックも兼ねて, 較正用の光源として 2種類のレーザを用いた。ひとつは発振波長 $0.653\ \mu\text{m}$ の InGaAlP 半導体レーザ (東芝; Model TOLD9412) で, もうひとつは発振波長 $1.30\ \mu\text{m}$, 出力 40 mW の InGaAsP ハイパワー半導

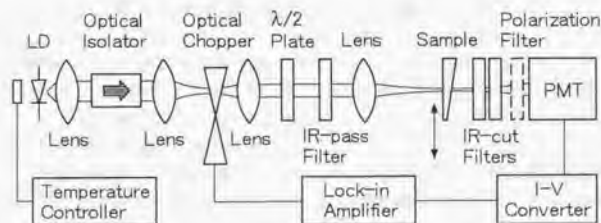


図 2.2 ウェッジ法による絶対測定系。LD: 半導体レーザ, PMT: 光電子増倍管。

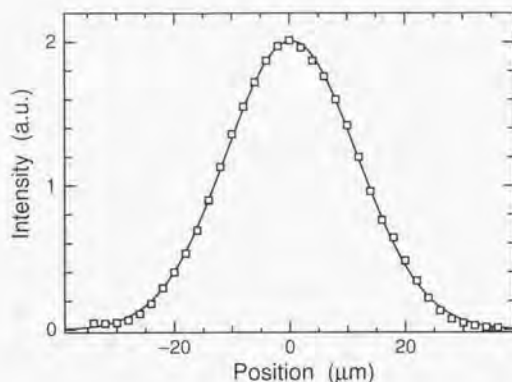


図 2.3 ビームウエストでのビームプロファイル。

体レーザー (沖電気; Model VIPS-LD) 自体から生じる第2高調波である。これらの光を ND フィルタを用いて試料から発生する第2高調波と同程度のパワーレベルまで弱くし、試料からの第2高調波を測定するときと同じ条件で光電子増倍管の受光面に入射してロックイン検波を行う。同時に、ND フィルタを通る前の感度較正光のパワーを、NIST および NPL 準拠の感度較正済みフォトディテクタ (Newport; Model 818-UV) とパワーメータ (Newport; Model 835) で測定する。ND フィルタの透過率を測定することにより、検出系の第2高調波波長に対する絶対感度を求めることができる。測定で用いたフィルタの透過率は分光光度計 (日立; Model 340) で求めた。0.65 μm での感度較正の結果は、2つの光源に対し1%以内で一致した。波長 0.532 μm での感度較正には、半導体レーザー励起連続発振 Nd:YAG レーザを基本波とする SHG グリーンレーザー (ソニー) を光源として用いた。また、波長 0.426 μm に対する感度較正には、発振波長 0.860 μm 、出力 15 mW の AlGaAs 半導体レーザー (日立; Model HL8314E) から発生する第2高調波を用いた。測定に先立って、第2高調波検出系が、実際に検出する第2高調波のパワーレベルにおいて出力に線形性が十分保たれていることを確認した。

絶対測定の手順は、まず基本波のパワーとビームウエストにおけるビーム半径を測定し、次に第2高調波パワーの試料厚さ依存性を測定する。そして最後に、ドリフトによる変化をチェックするために、再度、基本波パワーとビーム半径を測定して終了する。測定中の基本波パワーとビーム半径の揺らぎは、それぞれ2%、3%であった。絶対測定における全体の精度は10%($\pm 5\%$)以下と見積もられる。

ウェッジ法の測定例として、 d_{33} 測定における第2高調波パワーの試料厚さ依存性を図 2.4 に示す。測定試料は無反射コーティングをしていない東芝製コングルエント LiNbO_3 で、基本波波長 1.313 μm での測定結果である。入射基本波パワーは 4.30 mW、ビーム半径 w_x 、 w_y はそれぞれ 20.81 μm 、24.35 μm である。図 2.4(a) において、第2高調波のパワーは Maker フリンジに重畳して短い周期で激しく振動しているのがわかる。これらの振動は基本波・第2高調波双方の多重反射による干渉効果が現れたものである。この効果は、Maker フリンジのピーク

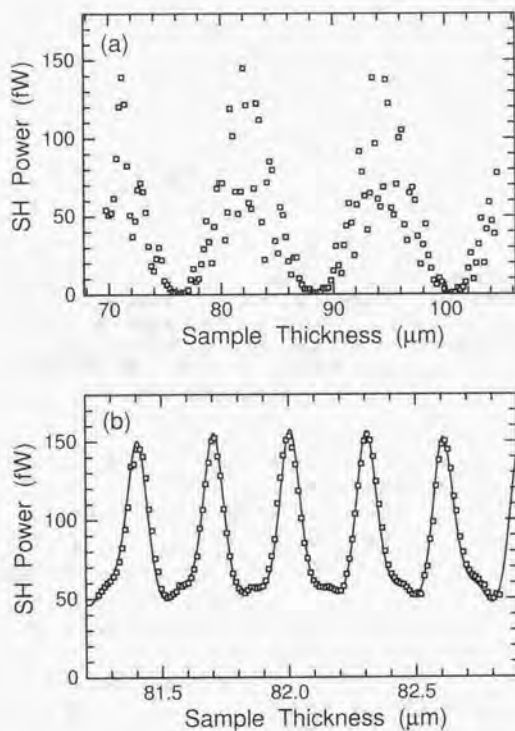


図 2.4 東芝製コングルエント LiNbO_3 の d_{33} 測定における第 2 高調波パワーの試料厚さ依存性。基本波波長 $1.313 \mu\text{m}$ 。図 (b) は図 (a) 中の Maker フリンジのピーク付近を厚さ方向に拡大したもの。基本波パワー 4.30 mW 。ビーム半径 w_x , w_y はそれぞれ $20.81 \mu\text{m}$, $24.35 \mu\text{m}$ 。白四角は実験値、実線は理論曲線 (2.1) によるフィッティングを示す。

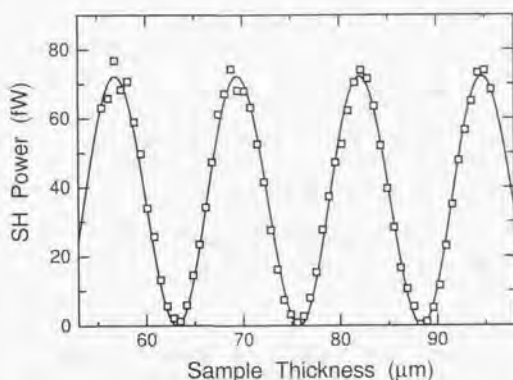


図 2.5 無反射コーティングしたウェッジ試料コングルエント LiNbO_3 を用いたウェッジ法測定結果、 d_{33} に対する第2高調波パワーの試料厚さ依存性を示す。基本波波長 $1.313 \mu\text{m}$ 。基本波パワー 2.71 mW 。ビーム半径 w_x, w_y はそれぞれ $19.51 \mu\text{m}$ 、 $22.67 \mu\text{m}$ 。白四角は実験値。実線は理論曲線 (2.3) によるフィッティングを示す。

付近を厚さ方向に拡大した図 (b) 中でよりはっきりと見ることができる。白四角は実験値、実線は理論曲線 (2.1) によるフィッティングを示す。実験値と理論値が良く一致していることから、測定精度が高く、また、用いている解析手法が正しいことがわかる。このデータの解析結果より、 $1.313 \mu\text{m}$ での絶対値 $d_{33} = 19.5 \text{ pm/V}$ が得られた。同様にして、 d_{31} は 3.2 pm/V と決定した。住友金属鉱山製、Deltronic 製のコーティングしていない試料についても測定を行った結果、 d_{33} 、 d_{31} の絶対値ともに 2% 以内で一致した。したがって、測定に用いた試料はいずれも良質であり、得られた絶対値は成長元に依らない、コングルエント LiNbO_3 の 'intrinsic' な値であるといえる。

さらに本研究の手法の信頼性を確認するために、無反射コーティングした住友金属鉱山製の試料を用い、基本波波長 $1.313 \mu\text{m}$ でウェッジ法による d_{33} の絶対測定を行った。測定結果を図 2.5 に示す。基本波パワーは 2.71 mW 、ビーム半径 w_x, w_y はそれぞれ $19.51 \mu\text{m}$ 、 $22.67 \mu\text{m}$ であった。Maker フリンジのピーク付近でわずかに多重反射による干渉効果が見られるものの、(2.3) 式を用いて十分精度良くフィッティングできた。解析を行った結果、 $d_{33} = 19.1 \text{ pm/V}$ と求まり、無反射コーティングしていない試料から決定した値と良く一致した。

続いて、 d_{33} について基本波波長 $1.064 \mu\text{m}$ 、 $0.852 \mu\text{m}$ で、また、 d_{31} については基本波波長 $0.852 \mu\text{m}$ で、無反射コーティングをしていないウェッジ試料を用いて絶対測定を行った。 $1.064 \mu\text{m}$ では d_{33} の絶対値 25.2 pm/V を得た。 $0.852 \mu\text{m}$ では $d_{33} = 25.7 \text{ pm/V}$ 、 $d_{31} = 4.8 \text{ pm/V}$ と決定した。一方、波長 $1.064 \mu\text{m}$ ではウェッジ法によって d_{31} の絶対値を決定することはできなかった。 d_{31} のコヒーレンス長は $1.064 \mu\text{m}$ では $300 \mu\text{m}$ 以上あり、文献値の屈折率が真の値からわずかにずれているだけで計算されるコヒーレンス長の誤差が非常に大きくなるため、実験的にコヒーレンス長を決定する必要がある。ところが、用いた試料を端から端まで動かして測

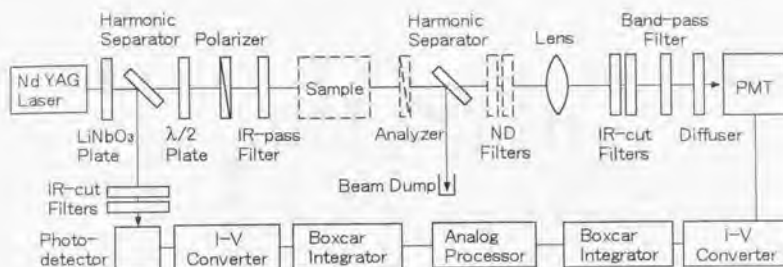


図 2.6 相対測定で用いた測定系. 基本波光源は Q スイッチ Nd:YAG レーザ.
ND: neutral-density, PMT: 光電子増倍管

定しても Maker フリンジ 1 周期分に満たないためコヒーレンス長を求めることができません。したがって d_{31} の測定が不可能であった。このため、 $1.064 \mu\text{m}$ での d_{31} は回転型 Maker フリンジ法を用い、 d_{33} との間で相対測定を行うことにより決定した。

2.2.2 ウェッジ法と回転型 Maker フリンジ法の比較

回転型 Maker フリンジ法により波長 $1.064 \mu\text{m}$ で d_{31} の測定を行う前に、ウェッジ法と回転型 Maker フリンジ法で一致した結果が得られるかどうかを確認するため、まず d_{33} を両者の方法を用いて測定した。測定系を図 2.6 に示す。基本波光源には Q スイッチ Nd:YAG レーザ (Quantronix; Model 114) を用いた。発振波長 $1.064 \mu\text{m}$ 、パルス幅 100 ns 、繰り返し周波数 1 kHz 、ピークパワー 10 kW であった。出力パワーの揺らぎを補償するために、試料から発生した第 2 高調波パワーの測定値を、レーザ射出口のすぐ後ろに置いた、温度調整されている平行平板 LiNbO_3 からの第 2 高調波パワーで規格化した。相対測定では絶対パワーを測定する必要はないため、つねにこのように規格化した値をデータとして取り込んだ。規格化用の第 2 高調波はハーモニックセパレータにより基本波と分離し、Si のフォトディテクタで検出した。基本波は $1/2$ 波長板と偏光板を通して適当な方向の直線偏光とし、ビーム半径 0.95 mm のコリメート光として試料に入射した。ハーモニックセパレータを一部透過した規格化用の第 2 高調波と、波長板などの光学素子から発生した第 2 高調波は、試料の前に置いた赤外透過フィルタによって除いた。試料の後ろに置いた赤外カットフィルタとバンドパスフィルタによって基本波を遮断し、発生した第 2 高調波のみを光電子増倍管で検出した。光電子増倍管の受光面には感度むらが存在するため、ディフューザを用いて第 2 高調波が受光面に一様に当たるようにした。Si フォトディテクタ、光電子増倍管双方で検出した信号はそれぞれ I-V アンプで増幅した後ボックスカー積分器で処理し、アナログプロセッサによって規格化した値をパソコンに取り込んだ。

回転型 Maker フリンジ法で d_{33} を測定するときには、平行平板試料に基本波を Z 軸と平行

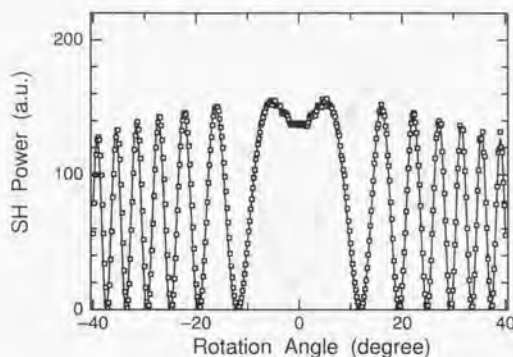


図 2.7 反射防止膜付き平行平板コングルエント LiNbO₃ を用いた回転型 Maker フリンジ法による測定結果. d_{33} に対する第 2 高調波パワーの回転角依存性を示す. 基本波波長 1.064 μm . 白四角は実験値, 実線は理論曲線 (2.4) によるフィッティングを示す.

な直線偏光で入射し, 試料を Z 軸周りに回転した. 試料の入射端面には基本波に対して, 出射端面には第 2 高調波に対して誘電体多層膜による無反射コートを実施しており, 入射角 40° まで透過率 99% 以上が実現されていた.

透過第 2 高調波強度 $I^{2\omega}$ は次式で表される [39-41].

$$I^{2\omega} = \frac{2\omega^2 d_{33}^2 \cos \theta_i (I^\omega)^2 L^2 \sin^2 \Psi}{\varepsilon_0 c^3 (w^\omega)^2 w^{2\omega} \Psi^2} \quad (2.4)$$

ここで θ_i は入射角を表す. また, その他の変数は次のように定義される.

$$w^\omega = [(n^\omega)^2 - \sin^2 \theta_i]^{1/2} \quad (2.5a)$$

$$w^{2\omega} = [(n^{2\omega})^2 - \sin^2 \theta_i]^{1/2} \quad (2.5b)$$

$$\Psi = \frac{2\pi L}{\lambda} (w^{2\omega} - w^\omega) \quad (2.5c)$$

ここで λ は基本波波長である. 図 2.7 に無反射コーティングした平行平板試料を用いた回転型 Maker フリンジ法による測定結果を示す. 得られた測定データは (2.4) 式により解析を行った. 図 2.7 からわかるように実験値 (白四角) と理論値 (実線) は良く一致した.

続いてウェッジ法による測定を同じ図 2.6 の測定系で行った. 試料は東芝製, Deltronic 製, 住友金属鉱山製 (反射防止膜無し) の 3 つを用いた. 測定結果の例として, 住友金属鉱山製の試料を用いたときの測定結果を図 2.8 に示す. 白四角が実験値, 実線が理論曲線によるフィッティングである. 多重反射の効果が顕著に見られた図 2.4 とは対照的に, 多重反射による干渉は見られない. これは, 入射ビーム半径が 0.95 mm と大きく, 干渉の振動の数周期分にわたっており, 結果としてそれらの振動が平均的にならされた値が出力として検出されるためである. すなわち, 多重反射は実際には起こっており, 第 2 高調波パワーを強める作用をしているので

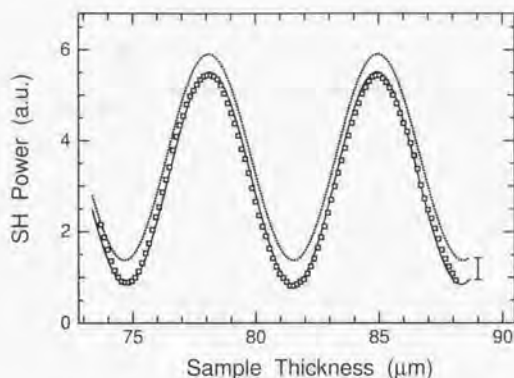


図 2.8 住友金属鉱山製ウェッジ試料 (反射防止膜無し) コングルエント LiNbO₃ を用いたウェッジ法測定結果。d₃₃ に対する第 2 高調波パワーの試料厚さ依存性を示す。基本波光源は Q スイッチ Nd:YAG レーザで、入射ビーム半径は 0.95 mm である。白四角は実験値、実線は理論曲線 (2.1) によるフィッティング結果を示す。点線は多重反射効果を無視した場合の理論曲線 [(2.3 式) に基本波、第 2 高調波の透過率を考慮した式] でフィッティングした結果で、縦線のみだけ上にずらしてプロットしてある。

ある。したがって、測定結果は多重反射の効果を考慮した (2.1) 式を用いて解析を行った。その結果、2つの手法で測定した d₃₃ は 1% 以内で一致した。これにより、ウェッジ法と回転型 Maker フリンジ法は、本研究のように多重反射を考慮した測定を行うことによって、両者とも一致して正しい値を与えることが確かめられた。

2.2.3 1.064 μm での d₃₁ の測定

基本波波長 1.064 μm における d₃₁ は、回転型 Maker フリンジ法を用いて d₃₃ と相対測定することにより求めた。測定には無反射コーティングした平行平板試料を用いた。d₃₁ に対する Maker フリンジは、2通りの試料の配置で測定した。ひとつは試料を Z 軸の周りで回転させ、X-Y 平面に平行な直線偏光を持つ基本波を入射した。このとき、透過第 2 高調波強度は次のように表される [39-41]。

$$I^{2\omega} = \frac{2\omega^2 d_{31}^2 \cos^2 \theta_1 (I^\omega)^2 L^2 \sin^2 \Psi}{\varepsilon_0 c^3 (\omega^\omega)^2 u^{2\omega}} \Psi^2 \quad (2.6)$$

d₃₁ の 1.064 μm でのコヒーレンス長は非常に大きいので、この配置では Maker フリンジの 1 周期分にも満たないごく一部の範囲しか測定できない。そこで、以下のような方法で特定の温度でのコヒーレンス長を実験的に求め、その温度で Maker フリンジを測定した。まず、垂直入射で第 2 高調波パワーの結晶温度依存性を位相整合温度付近で測定した。そして、第 2 高調波パワーが位相整合曲線を表す sinc 関数の 2 番目に大きいピークになるように温度を固定した。

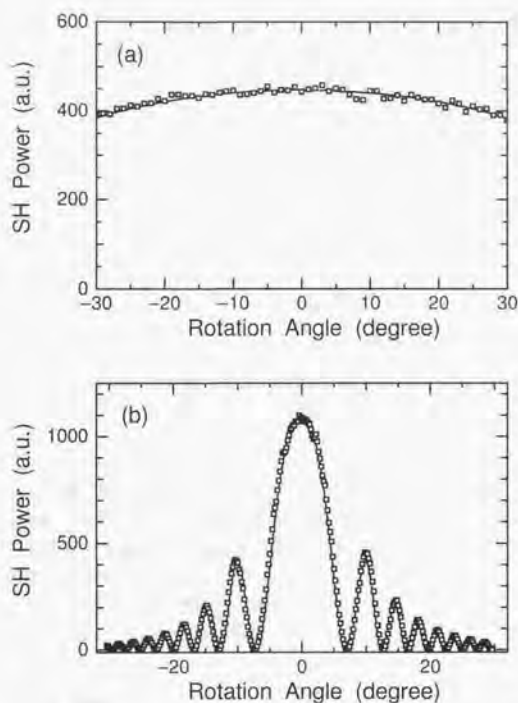


図 2.9 反射防止膜付き平行平板コングルエント LiNbO₃ の d_{31} 測定結果. 第2高調波パワーの回転角依存性を示す. (a) が Z 軸周りの回転で入射基本波の偏光は X-Y 面に平行, (b) は X 軸周りの回転で入射基本波の偏光は X 軸に平行である. 白四角が実験値, 実線がそれぞれ理論曲線 (2.6), (2.7) によるフィッティングである.

位相整合曲線の2番目に大きいピークではコヒーレンス長 l_c が $\tan(\pi L/2l_c) = \pi L/2l_c$ なる関係を満たす。試料の厚さ L は $952 \mu\text{m}$ であったので、ここでのコヒーレンス長は $l_c = 337 \mu\text{m}$ となる。この温度での基本波の屈折率 n_o^{ω} は Edwards-Lawrence のデータから求められる値 2.23216 を用いると、第2高調波の屈折率 $n_e^{2\omega}$ は l_c と n_o^{ω} から 2.23295 と決定された。これらをもまえ、この温度で第2高調波パワーの回転角依存性を測定した結果が図 2.9(a) である。 d_{31} より発生した第2高調波のパワーはコヒーレンス長が大きい分、参照用の d_{33} からの第2高調波パワーよりずっと大きかったので、ND フィルタを用いて d_{31} からのパワーを小さくし、 d_{33} からのパワーと同程度になるようにした。(2.6) 式と上記の値を用いて解析した結果、この測定では $d_{31} = 4.6 \text{ pm/V}$ と決定した。

もうひとつの配置では、試料を X 軸周りに回転し、基本波を X 軸に平行な直線偏光で入射した。このとき発生する第2高調波は Y-Z 面に平行に偏光し、その強度は次式で表される [39-41]。

$$I^{2\omega} = \frac{2\omega^2 d_{31}^2 v^{2\omega} \cos \theta_i (v^\omega)^2 L^2}{\varepsilon_0 c^3 (w^\omega)^2 (n_e^{2\omega})^2} \left[\frac{n_o^{2\omega}(\theta_\omega)}{n_e^{2\omega}} \right]^4 \left\{ \frac{[n_e^{2\omega}(\theta_{2\omega})]^2 - (n_o^\omega)^2}{[n_e^{2\omega}(\theta_\omega)]^2 - (n_o^\omega)^2} \right\}^2 \frac{\sin^2 \Psi}{\Psi^2}. \quad (2.7)$$

ここで、 θ_ω 、 $\theta_{2\omega}$ は試料内での基本波、第2高調波の屈折角であり、その他の変数は以下のように定義される。

$$w^\omega = [(n_o^\omega)^2 - \sin^2 \theta_i]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.8a)$$

$$v^{2\omega} = \frac{n_e^{2\omega}}{n_o^{2\omega}} [(n_o^{2\omega})^2 - \sin^2 \theta_i]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.8b)$$

$$n_o^{2\omega}(\theta_\omega) = n_o^\omega(\theta_\omega) \left[\frac{(w^\omega)^2}{(n_e^{2\omega})^2} + \frac{\sin^2 \theta_i}{(n_o^{2\omega})^2} \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.8c)$$

$$n_e^{2\omega}(\theta_{2\omega}) = [(v^{2\omega})^2 + \sin^2 \theta_i]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.8d)$$

$$\Psi = \frac{2\pi L}{\lambda} (v^{2\omega} - w^\omega). \quad (2.8e)$$

また、 n_o 、 n_e は常光線、異常光線屈折率を表す。この配置での第2高調波の回転角依存性の測定結果を図 2.9(b) に示す。(2.7) 式による理論曲線は屈折率 n_o^ω 、 $n_o^{2\omega}$ 、 $n_e^{2\omega}$ の選び方に非常に敏感であり、どれか2つを固定すると残りの屈折率は一意に決まり、固定する2つの屈折率がどの場合でも解析結果は等しくなった。 n_o^ω と $n_o^{2\omega}$ を Edwards-Lawrence のデータから求められる値 2.2322、2.3231 にそれぞれ固定し、 $n_e^{2\omega}$ をパラメータとしてフィッティングを行うと、 $n_e^{2\omega} = 2.2330$ となり、 d_{31} は 4.5 pm/V と決定された。

2.3 多重反射の効果

2.3.1 SHG 測定における多重反射効果の影響

2.2.1 節で述べたように、反射防止膜のついていない試料を用いた測定では、多重反射による干渉の振動が Maker フリンジに重畳しているのが顕著に観測された。また、入射基本波のビーム径が大きく干渉の振動が平坦化されるような場合でも、実際には多重反射が起こっており第2高調波パワーを強めていることも指摘した。本節では、この多重反射の効果を見無視すると場合によっては非線形光学定数を大きく見積もってしまうことを示す。

図 2.8 の、ビーム径の大きい基本波を入射した場合のウェッジ法による測定データを、多重反射効果を見無視して解析してみた。解析は (2.3) 式に基本波に対する透過率の2乗と第2高調波に対する透過率をかけた式を用いてフィッティングを行った。その結果が図 2.8 中の点線で示した曲線で、右端の縦線のみだけ上にシフトしてある。実験値に対し驚くほど良く一致してフィッティングすることができ、多重反射を考慮した (2.1) 式によるフィッティングカーブとほとんど重なってしまう。しかしながら (2.3) 式を用いて解析を行うと、求まる d の値は (2.1) 式による解析結果よりも 5.7% 大きくなる。これは、たとえ見かけ上は干渉の振動が消えていても、依然として多重反射が起こっており、多重反射が無い場合よりも第2高調波パワーが強められているためである。ここで、過去に Miller らによって測定され [2]、これまで標準値として

用いられてきた値について考えてみる。彼らは基本波波長 1.064 μm でコングルエント LiNbO₃ の d_{33} を quartz の d_{11} との相対測定により求め、相対値 $d_{33}(\text{LiNbO}_3)/d_{11}(\text{quartz}) = 90.5$ を得た。このとき彼らの用いた解析では多重反射の効果は考慮されていなかった。 $d_{11}(\text{quartz})$ の絶対値は信頼できる値が決定されており [10], 1.064 μm で 0.30 pm/V である。したがって、 $d_{33}(\text{LiNbO}_3) = 27.2$ pm/V となり、本研究で得られた値より 7.9% 大きい。このように値が大きく見積もられているのは、多重反射効果が無視されているためであると考えられる。

2.3.2 多重反射効果による SHG パワー補正因子

本研究でおこなった多重反射を考慮した SHG 理論解析では、試料内で多重反射した基本波、第2高調波がそれぞれコヒーレントに相互作用し干渉する場合を扱った。一方で、例えば回転型 Maker フリンジ法で回転角が大きくなると、多重反射はするがビームが全く重なり合わなくなるという状況が生じ得る。このような場合、多重反射したそれぞれのビームはインコヒーレントに足し合わさるので干渉は生じないが、第2高調波パワーに対する多重反射効果の影響は存在する。実際の測定では多重反射がコヒーレントに起こる場合とインコヒーレントに起こる場合の中間の状況であるので、両方の場合の多重反射の効果がそれぞれの程度第2高調波パワーに影響を及ぼすかを考える必要がある。ここでは多重反射効果を考慮した場合に、多重反射を無視した場合と比べてどれだけ第2高調波パワーが強められるかを表す補正因子を見積もる。さらに、この補正因子を考慮することにより、多重反射の効果は無視しても非線形光学定数をほとんど正しく得られる測定条件と、無視すると過大評価してしまう測定条件について具体的に考察する。

A. 回転型 Maker フリンジ法

回転型 Maker フリンジ法で基本波の入射角 θ_i が大きい、または、試料の厚さ L が大きい(内部入射角を θ_r として $L \tan \theta_r > w_x$ が成り立つ)場合、多重反射したビームは重ならず、それぞれのビームから発生した非線形分極が互いに分離した第2高調波を放射することになる。それらが全てディテクタによって検出される場合にはインコヒーレントに足し合わされた第2高調波パワーが検出される。この場合の多重反射による第2高調波パワーに対する補正因子 \mathcal{R}_{inc} は

$$\mathcal{R}_{\text{inc}} = \frac{1+r^6}{(1-r^4)(1-r^8)} \quad (2.9)$$

と表される [39]。ここで r は Fresnel 反射係数であり、 $r_o \approx r_{2o} = r$ とした。外部入射角 θ_i が 0° , 30° , 45° のときの $\sqrt{\mathcal{R}_{\text{inc}}}$ の屈折率依存性を図 2.10 に示す。 $\sqrt{\mathcal{R}_{\text{inc}}}$ は多重反射を無視した場合に非線形光学定数 d が過大評価される量に相当する。この図から、入射角が大きくなるほどインコヒーレントな多重反射の効果が大きくなり、屈折率が大きい物質では d の過大評価量が無視できなくなることがわかる。一方、屈折率が2以下の物質に対しては $\theta_i < 30^\circ$ では過大評価される量は無視できるほど小さい。

入射角が小さい ($L \tan \theta_r \ll w_x$) ときにはコヒーレントな多重反射が支配的になる。実際、本研究におけるウェッジ法測定では平行平板に近い試料に基本波を垂直に入射するのでコヒーレントな多重反射による干渉効果が Maker フリンジに重畳する形となって顕著に現われた。ま

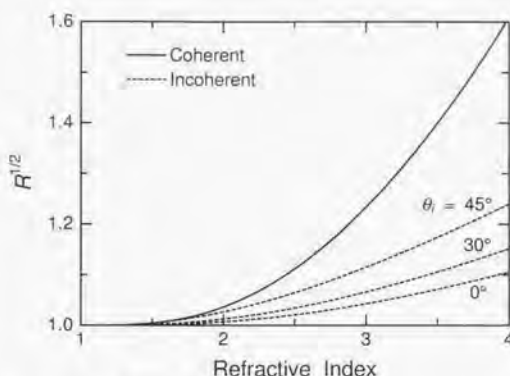


図 2.10 多重反射効果補正因子の屈折率依存性. 実線はコヒーレントな多重反射の補正因子を, 破線はいくつかの外部入射角 θ_i に対するインコヒーレントな多重反射の補正因子を示す.

た, quartz のような屈折率の小さい物質を回転型 Maker フリンジ法で注意深く測定したときにも $\theta = 0^\circ$ 付近では Fabry-Perot 共振がはっきり観測された。それにもかかわらず過去の測定ではコヒーレントな多重反射の効果がほとんど見過ごされてきた。その原因は, 縦多モード発振のレーザが用いられたり, 意図せず試料にデーパーがついていたり, パルス発振レーザを用いた場合のデータ取り込み時に平均化されていたりという理由のために, 干渉が平坦化されてしまい, 実際上は干渉による振動が観測されなかったためであると考えられる。しかしながら, たとえその振動が見えなくても, 実際には多重反射効果により第 2 高調波パワーは強められているのである。

コヒーレントな多重反射による補正因子 R_{coh} は, 多重反射を考慮していない回転型 Maker フリンジ法における理論式 (2.4) と, 多重反射を考慮したウェッジ法の理論式 (A.27) とを比較することによって得られる。(2.4) 式, (A.27) 式をともに L で平均し, (2.4) 式では $\theta_i = 0^\circ$ とし基本波の透過率の 2 乗と第 2 高調波の透過率をかける。また, n^{ω} と $n^{2\omega}$ との値の差を無視していずれも n とすると, 垂直入射における補正因子

$$R_{\text{coh}} = \frac{(n+1)^6(n^6 + 15n^4 + 15n^2 + 1)}{2048n^6} \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{dx}{[1 + F \sin^2(2x)][1 + F \sin^2(x)]^2} \quad (2.10)$$

が得られる。図 2.10 中の実線が $\sqrt{R_{\text{coh}}}$ の屈折率依存性を示したものである。インコヒーレントな補正因子よりもずっと大きいことがわかる。

ここで, 多重反射効果は無視してもほとんど正しく非線形光学定数が得られる測定条件と, 無視すると非線形光学定数を過大評価してしまう測定条件がそれぞれどのような場合かを考えてみる。

図 2.11 は測定試料の屈折率 n が 1.5 から 3.5 までの場合に, 試料内で多重反射したビームが互いに重なり合わなくなるような, 試料の厚さ, 入射ビーム半径, 外部入射角の関係を示し

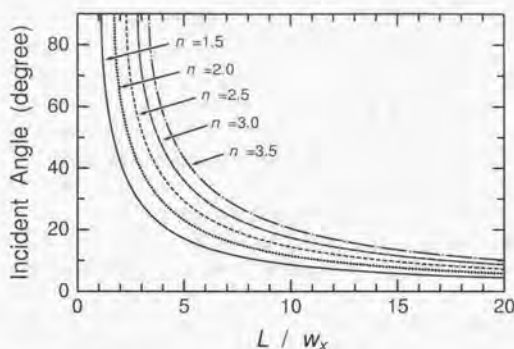


図 2.11 それぞれの屈折率 n で $(L/w_x) \tan \theta_i = 1$ を満たす L/w_x と外部入射角 θ_i の関係. 曲線より上側はインコヒーレントな多重反射が起こる領域であり, 下側はコヒーレントな多重反射が起こる領域である.

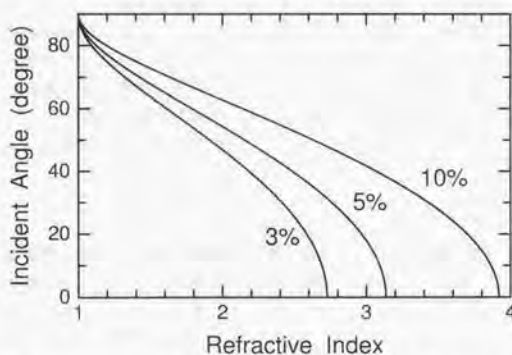


図 2.12 インコヒーレントな多重反射効果を無視した場合に非線形光学定数をそれぞれ 3%, 5%, 10% 過大評価する場合の屈折率と外部入射角の関係.

たものである。それぞれの屈折率における曲線は $(L/w_x) \tan \theta_i = 1$ であり, これより上側では多重反射は完全にインコヒーレントとなり, 下側に曲線から離れるにつれコヒーレントな多重反射の割合が増加する。また, 図 2.12 はインコヒーレントな多重反射が起こっている場合に, それを無視することにより非線形光学定数がそれぞれ 3%, 5%, 10% 過大評価される。試料の屈折率と外部入射角との関係を (2.9) 式を用いて計算したものである。

まず, $n < 2$ では図 2.10 よりコヒーレントな多重反射でも過大評価量は 5% 程度以下であ

り、また、インコヒーレントな場合では図 2.12 より入射角が 60° 近くまでは 5% 以下である。したがって、この場合にはたとえ多重反射を無視しても過大評価量は小さいのでほぼ正しい値が得られるということが出来る。

一方、 $n > 3$ ではコヒーレントな多重反射による過大評価量は 20% 以上になる。図 2.11 より、ビーム半径が試料の厚さの $1/10$ 以上、すなわち試料の厚さが 1 mm であればビーム半径 $100 \mu\text{m}$ 以上という従来の回転型 Maker フリンジ測定の方法で満たされている条件下では、 $n > 3$ の場合、入射角が 20° 以下でコヒーレントな多重反射が起こっているものとみなすことができる。インコヒーレントな多重反射となる入射角 20° 以上でも、図 2.12 より $n > 3$ では過大評価量が 5% 以上になる。したがって、屈折率が 3 以上の結晶では試料の厚さやビーム半径によらず、多重反射を無視すると確実に非線形光学定数を過大評価してしまうことができる。

これらの中間の $2 < n < 3$ では、コヒーレントな多重反射が起こる場合には過大評価量が 5% 程度以上になるので無視することができない。図 2.11 より、ビーム半径が試料の厚さの半分以上であれば入射角がかなり大きくても多重反射はほぼコヒーレントとなる。例えば試料の厚さが 1 mm の場合、ビーム半径が $500 \mu\text{m}$ より大きければ少なくとも入射角が $30\text{--}40^\circ$ までコヒーレントとなる。それよりも入射角が大きいところでは多重反射はインコヒーレントとなるが、入射角が大きいところでの過大評価量は図 2.12 より 5% 程度以上あるため、結局どの入射角でも全体にわたって過大評価量は大きくなり、多重反射効果は無視できないことになる。上記のような測定条件は Q スイッチ Nd:YAG レーザを用いた回転型 Maker フリンジ法での測定ではごく一般的である。一方、ビーム半径が試料の厚さに比べて十分小さいと、コヒーレントな多重反射は垂直入射近傍の入射角に限られる。インコヒーレントな多重反射では入射角が 50° 程度以上でないと過大評価量が大きくならないので、結果としてこのような場合には多重反射効果はほとんど無視できるといえる。

B. ウェッジ法

ウェッジ法では試料に対し基本波を垂直に入射するが、ウェッジ角が大きい場合または試料が厚い場合 ($L \tan 2\theta > 2w_0$) には、試料内で多重反射によるビームの重なりが無くなくなり、多重反射はインコヒーレントとなる。この場合、インコヒーレントな多重反射の効果による補正因子は (2.9) 式で $\theta_t = 0^\circ$ とした場合の値

$$\mathcal{R}_{\text{inc}}(\theta_t = 0^\circ) = \frac{(n+1)^6(n^4 + 14n^2 + 1)}{64n^2(n^2 + 1)(n^4 + 6n^2 + 1)} \quad (2.11)$$

となる。これは図 2.10 から明らかなように $n < 2$ では無視できるほど小さい。逆に $n > 3$ ではたとえインコヒーレントな場合でも過大評価量は 5% を超えるので、試料の厚さ、ビーム半径、ウェッジ角によらず多重反射効果は常に無視できない。 $2 < n < 3$ のときには、ウェッジ法の場合にはウェッジ角が何十度と大きいことはまず無いのでインコヒーレントな多重反射による過大評価量が大きくなることはなく、したがって、コヒーレントな多重反射が起こる場合のみ多重反射効果が無視できなくなる。図 2.13 はウェッジ試料内での多重反射がコヒーレントまたはインコヒーレントとなるときの試料厚さとビーム半径、ウェッジ角の関係を表したものである。曲線は $(L/2w_0) \tan 2\theta = 1$ であり、これより上側では試料内でのビームの重なりが全く無くなくなり、この線から下側に離れるにつれてコヒーレントの割合が増す。例えば、試料の厚

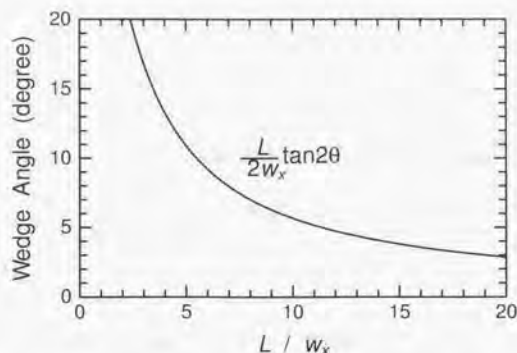


図 2.13 $(L/2w_x) \tan 2\theta = 1$ を満たす L/w_x とウェッジ角 θ の関係。曲線より上側では多重反射したビームが試料内で全く重ならなくなる。

さが 1 mm の場合にコヒーレントな多重反射が起こる条件は、ウェッジ角 1° ではビーム半径が $30 \mu\text{m}$ 以上、ウェッジ角 5° ではビーム半径が $500 \mu\text{m}$ 以上と考えられ、この場合には多重反射効果を見逃すことができないといえる。

本研究で用いたウェッジ試料のように、 θ が十分小さく $L \tan 2\theta \ll 2w_x$ を満たしている場合には、コヒーレントな多重反射がほとんど支配的に起こっていると考えて良いので、解析に (2.1) 式を用いるのは妥当である。

2.4 パラメトリック蛍光法による測定

パラメトリック蛍光 (PF) 法はノンクリティカル位相整合過程である。周波数 ω_p のポンプ光を非線形光学結晶に入射すると、自然放出により $\omega_p = \omega_s + \omega_i$ なる周波数 ω_s と ω_i の光が発生する。ここでは最も周波数の大きい光をポンプ光 (添字 p で表す)、検出する光をシグナル光 (添字 s で表す)、残るもう一つの光をアイドラ光 (添字 i で表す) と呼ぶことにする。エネルギー保存則を満たすシグナル光とアイドラ光の無数の組み合わせの中で、波数保存則すなわち位相整合条件 $k_p = k_s + k_i$ を満たす組み合わせだけが成長して強度が大きくなり検出される。

入射端面ではシグナル光、アイドラ光ともに、零点振動の状態にあるとする。長さ L の結晶から立体角 $\pi\theta^2$ 内に放射される、周波数 ω_s 近傍のシグナル光パワーは以下の表式で表される [31]。

$$P_s = \frac{h\omega_s^4 \omega_i n_s}{2\pi^2 \epsilon_0 c^3 n_s n_p |b|} d^2 L \pi \theta^2 P_p \quad (2.12)$$

ここで h はブラント定数である。 θ は結晶内での見込み角であり、アパーチャ半径 r 、レンズの焦点距離 f (いずれも図 2.14 参照)、シグナル光に対する結晶の屈折率 n_s との間に

$$\theta = \frac{r}{n_s f} \quad (2.13)$$

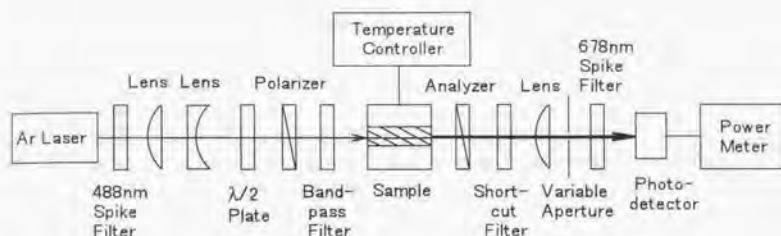


図 2.14 パラメトリック蛍光法測定系。ポンプ光源に Ar レーザを用いたときの測定系を示す。

なる関係がある。 b は波数の分散を表す項で、

$$b = \frac{\partial k_s}{\partial \omega_s} - \frac{\partial k_i}{\partial \omega_i} \quad (2.14)$$

と定義される。

したがって非線形光学定数 d は、シグナル光パワー P_s のポンプ光パワー P_p 依存性、またはシグナル光パワーの立体角 $\pi\theta^2$ 依存性を測定することにより求められる。PF 法ではシグナル光パワーはポンプ光のビーム径や縦モードに依存しない。また、位相整合 SHG または DFG 法に比べ、シグナル光パワーが試料の温度に対してそれほど敏感でない点も PF 法の長所である。これは、PF ではどんな温度でも位相整合の条件を満たすシグナル光とアイドラ光の組み合わせが存在し、その位相整合のとれたシグナル光を検出するからである。一方、結晶そのもの、またはフィルタ、レンズなどの光学素子から発生するルミネッセンスが PF 法では測定の大きな妨げになる。シグナル光もルミネッセンスもポンプ光パワーに対し線形に変化するの、ルミネッセンスも検出してしまうとシグナル光と区別がつかなくなる。しかも、 $L \sim 10$ mm のときシグナル光パワーはポンプ光パワーの 10^{-9} 程度しかなく、これに比べルミネッセンスのパワーはかなり大きい。さらに、PF は電磁場の零点振動が起源となっているため、散乱光などが試料に入るとシグナルの発生過程に影響を及ぼす。これらの理由から、迷光をシグナル光から分離するために最大限の注意を払った。また、シグナル光パワーは試料の長さ L に比例するので、S/N 比を上げるためには試料の長さある程度長くしなければならない。しかも、試料全体にわたって均一性が保たれていることが必要である。

PF 法で用いた試料は東芝製の Y 板コングルエント LiNbO₃ で、SHG 測定で用いた試料と同じ結晶から切り出したものである。長さ 15.65 mm と 16.05 mm の 2 つを用意した。試料内で多重反射が起きると解析で用いる入射端面でシグナル、アイドラが零点振動の状態にあるという条件が崩れるため、試料の入射端面、出射端面にシグナル、アイドラ両方の波長に対して無反射コーティングを行い、それぞれ透過率が 98% 以上となるようにした。

PF 法の測定系を図 2.14 に示す。非線形光学定数の波長分散を調べるため 2 つの波長で測定を行った。ひとつはポンプ光源に発振波長 $0.488 \mu\text{m}$ の Ar レーザ (Uniphase; Model 2013) を

用いた。このとき発生するシグナル光波長は $0.678 \mu\text{m}$ 、アイドラ光波長は $1.741 \mu\text{m}$ であった。もうひとつはポンプ光源として半導体レーザー励起連続発振 Nd:YAG レーザを基本波とする SHG グリーンレーザー (Zノリ) を用いた。波長は $0.532 \mu\text{m}$ であり、このとき発生するシグナル光波長は $0.894 \mu\text{m}$ 、アイドラ光波長は $1.314 \mu\text{m}$ であった。いずれのポンプ光源とも出力パワーは約 30 mW であった。

ポンプ光源からのレーザー光はまずポンプ光波長を中心波長に持つ干渉フィルタを通して他の発振線を除き、ビーム半径約 0.5 mm にコリメートした後、結晶の光軸と平行な直線偏光として試料に垂直に入射した。試料の後ろに置いたアナライザと短波長カットフィルタによりポンプ光をカットし、試料から放射されたシグナル光はレンズによってコリメートし、アパーチャ (虹彩絞り) を透過した部分を検出する。アイドラ光はシグナル波長を中心に約 10 nm の透過帯域を持つスパイクフィルタによって取り除いた。結晶は銅ブロックで周囲を覆い、 0.1°C 以内で温度調節することで屈折率変化を抑え、位相整合条件が変わることによるシグナル光、アイドラ光の波長変化を防いだ。

次に迷光をいかにして注意深く除去したかについて説明する。まず、試料の前に置いた光学素子から、シグナル光波長に近いルミネッセンスがシグナル光に混じって 20% も発生していることがわかった。そこで、偏光板、フィルタ、レンズなどの光学素子はなるべくルミネッセンスの出ないものを選ぶと同時に、試料の前に色ガラスバンドパスフィルタを置き、これらのルミネッセンスをカットした。また、試料自体からも不純物からと思われるフォトルミネッセンスが、シグナル波長の長波長側に広い範囲で発生していることがわかった。これは、ディテクタの前に置いたスパイクフィルタにより遮った。光学素子の透過率は分光光度計 (日立; Model 340) で測定した。ポンプ光とシグナル光パワーは NIST と NPL に準拠した感度較正済みの Si フォトディテクタ (Newport; Moedl 818-UV) とパワーメータ (Newport; Model 835) を用いて測定した。

コングルエント LiNbO_3 の非線形光学定数 d_{31} の絶対値は、シグナル光パワーの立体角依存性 (図 2.15(a)) とポンプ光パワー依存性 (図 2.15(b)) の測定結果より決定した。解析に用いた屈折率は Edwards and Lawrence のデータ [36] より得た。解析を行った結果、ポンプ光波長 $0.488 \mu\text{m}$ では $d_{31} = 4.8 \pm 0.5 \text{ pm/V}$ 、 $0.532 \mu\text{m}$ では $d_{31} = 4.3 \pm 0.5 \text{ pm/V}$ と決定した。これらの値は SHG 測定で得られた値と誤差の範囲内で一致している。一方、Choy and Byer によって報告された PF 法による絶対値 $d_{31} = 5.8 \text{ pm/V}$ (ポンプ光波長 $0.488 \mu\text{m}$) [3] はこの値に比べずっと大きい。

2.5 差周波発生法による測定

本研究で用いた差周波発生 (DFG) 法は PF 法と同じくタイプ I のノンクリティカル位相整合法である。PF 法と異なるのは、入射光がポンプ光とアイドラ光の2つである点である。このため、PF 法ほど迷光に対して敏感ではない。位相整合温度がただ一つしか存在しないため、PF 法よりも試料の均一性と温度変化に一層敏感である。このため、DFG 法では使用した試料の品質をチェックすることができ、また、PF 法の結果と比較することで2つのパラメトリック過程による測定が正しいことを確認できる。

吸収の無い媒質中で、ポンプ光、アイドラ光のパワーの減衰が無いとする仮定のもとでは、

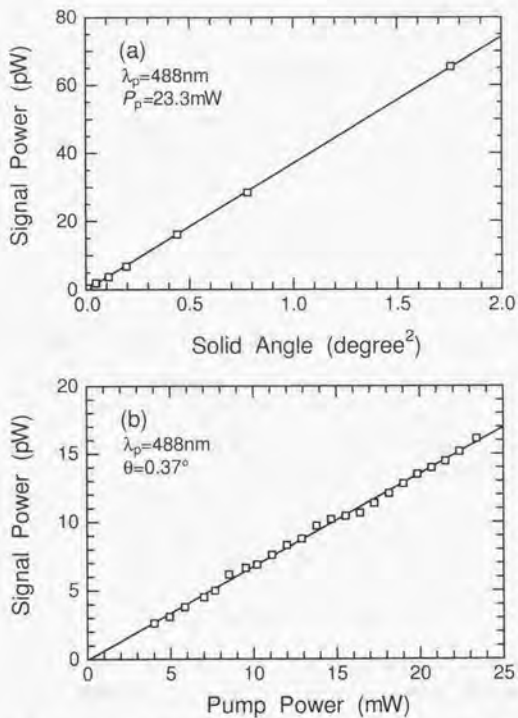


図 2.15 パラメトリック蛍光におけるシグナル光パワーの (a) 立体角依存性と (b) ポンプ光パワー依存性. ポンプ光波長 $0.488 \mu\text{m}$. 白四角が実験値. 実線が理論曲線 (2.12) によるフィッティングを表す.

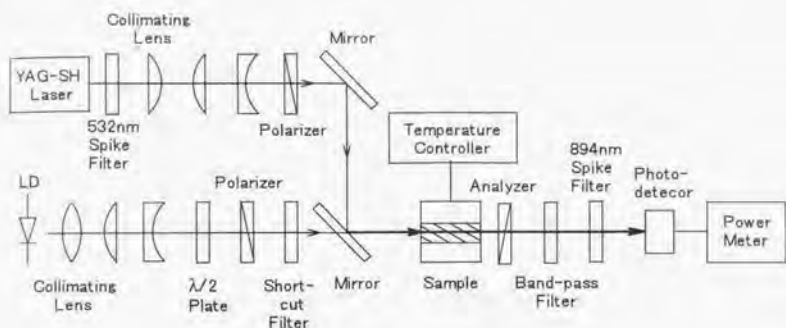


図 2.16 差周波発生法測定系.

シグナル光である差周波光のパワーは次式で表される [42].

$$P_s = \frac{4\omega_s^2 \omega_p^x \omega_p^y}{\pi \epsilon_0 c^3 n_p n_s n_i \omega_p^x \omega_p^y \omega_i^x \omega_i^y} P_p P_i L^2 d^2 \frac{\sin^2(\Delta k L/2)}{(\Delta k L/2)^2}. \quad (2.15)$$

ここで、 $\Delta k = k_p - k_i - k_s$ は波数不整合量を表す。ビーム形状が楕円で Gaussian 強度分布を持つとき、シグナル光のビーム半径 w_s^x, w_s^y は、ポンプ光のビーム半径 w_p^x, w_p^y およびアイドラ光のビーム半径 w_i^x, w_i^y との間に

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{w_s^x}\right)^2 &= \left(\frac{1}{w_p^x}\right)^2 + \left(\frac{1}{w_i^x}\right)^2, \\ \left(\frac{1}{w_s^y}\right)^2 &= \left(\frac{1}{w_p^y}\right)^2 + \left(\frac{1}{w_i^y}\right)^2 \end{aligned} \quad (2.16)$$

なる関係がある。したがって、ポンプ光、アイドラ光それぞれのパワー P_p, P_i とビーム半径 $w_p^x, w_p^y, w_i^x, w_i^y$ 、そして差周波光パワーを測定することにより非線形光学定数 d の絶対値を決定することができる。

測定系を図 2.16 に示す。ポンプ光源は PF 測定で用いた Nd:YAG の SHG グリーンレーザ (発振波長 0.532 μm) である。アイドラ光源は発振波長 1.314 μm の単一縦モード発振 DFB レーザ (日立; HL1362) を用いた。ポンプ光とアイドラ光との差周波として発生したシグナル光の波長は 0.894 μm であった。試料は PF 測定の時用いた、長さ 16.05 mm の Y 板コングルエント LiNbO₃ を用いた。銅ブロックで周囲を覆い温度制御することにより結晶の屈折率を変化させ、位相整合を達成した。ポンプ光とシグナル光パワーは PF 測定で用いた感度較正済みの Si フォトディテクタとパワーメータを用いた。また、アイドラ光パワーは SHG 測定で用いた感度較正済みの Ge フォトディテクタとパワーメータを用いた。

ポンプ光、アイドラ光をそれぞれコリメートした後、ポンプ光は試料の光軸と平行な直線偏光に、また、アイドラ光は光軸と垂直な直線偏光にした。そして、0.532 μm で反射率 99 % 以

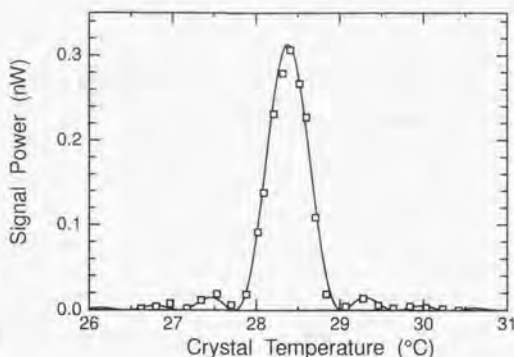


図 2.17 差周波光パワーの温度依存性。白四角は実験値、実線は理論曲線 (2.15) によるフィッティングを示す。ポンプ光パワー 7.4 mW、アイドラ光パワー 3.7 mW。

上、1.314 μm で透過率 70% 以上の誘電体多層膜ミラーを用いて 2 つのビームを同一光軸上に重ね、試料に垂直入射した。結晶を透過した後、アナライザとバンドパスフィルタ (バンド幅 ~ 300 nm)、さらに中心波長 0.894 μm 、バンド幅約 12 nm のスパイクフィルタにより、発生したシグナル光のみを透過させ、ポンプ光とアイドラ光は取り除いた。ポンプ光とアイドラ光のビーム半径は、直径 1 μm のピンホールを用いて x, y 方向の Gaussian 強度分布を測定することにより決定した。ポンプ光のビーム半径は $w_p^x = 0.96$ mm, $w_p^y = 0.53$ mm, アイドラ光のビーム半径は $w_i^x = 0.57$ mm, $w_i^y = 0.56$ mm であった。これより、シグナル光のビーム半径は (2.16) 式から $w_s^x = 0.49$ mm, $w_s^y = 0.38$ mm と見積もられた。

図 2.17 にシグナル光パワーの結晶温度依存性の測定結果を示す。28 $^{\circ}\text{C}$ 付近で位相整合が達成された。実験値 (白四角) と (2.15) 式によるフィッティング (実線) が良く一致していることから、試料が全体にわたって均質であることがわかる。ポンプ光パワー 7.4 mW、アイドラ光パワー 3.7 mW で、このとき発生したシグナル光のパワーは 0.32 nW であった。DFG の効率より非線形光学定数は $d_{31} = 4.3 \pm 0.6$ pm/V ($\lambda_p = 0.532$ μm , $\lambda_i = 1.314$ μm , $\lambda_s = 0.894$ μm) と決定され、PF 法での測定結果と良く一致した。

2.6 まとめ

この章では、非線形光学定数の絶対値を決定するのに用いた 3 つの手法 — SHG 法、PF 法、DFG 法 — と、それらの手法によるコングルエント LiNbO₃ の非線形光学定数の測定について詳述した。本研究によって決定したコングルエント LiNbO₃ の非線形光学定数 d_{33} と d_{31} の絶対値を表 2.4 にまとめる。

SHG とパラメトリック過程とで得られた非線形光学定数を比較するときには、 d テンソルの波長依存性を考慮しなくてはならない。PF および DFG での d テンソルは、電場と非線形形

表 2.4 コングルエント LiNbO₃ の非線形光学定数の絶対値

d_{il} (pm/V)	SHG 法			DFG 法	PF 法	PF 法
	1.313 μm	1.064 μm	0.852 μm	λ_p 0.532 μm	λ_p 0.532 μm	λ_p 0.488 μm
d_{33}	19.5	25.2	25.7			
d_{31}	3.2	4.6	4.8	4.3	4.3	4.8

極との間に次の関係を満たす。

$$P_X(\omega_s) = 2\epsilon_0 d_{XZX}(-\omega_s; \omega_p, -\omega_i) E_Z(\omega_p) E_X^*(\omega_i). \quad (2.17)$$

吸収の無い媒質中では full permutation symmetry が成り立つことから、

$$d_{XZX}(-\omega_s; \omega_p, -\omega_i) = d_{ZXX}(-\omega_p; \omega_s, \omega_i) \quad (2.18)$$

なる関係がある。パラメトリック過程を用いて測定した d_{31} は $d_{ZXX}(-\omega_p; \omega_s, \omega_i)$ であり、一方、SHG 測定で求めた d_{31} は $d_{ZXX}(-2\omega; \omega, \omega)$ である。このふたつはそれぞれの過程の中に含まれている周波数が異なるので厳密には等しくない。しかし、 $\omega_p = 2\omega$ であれば、その他の周波数は LiNbO₃ の共鳴周波数から遠く離れているので

$$d_{ZXX}(-\omega_p; \omega_s, \omega_i) = d_{ZXX}(-2\omega; \omega, \omega), \quad (2.19)$$

とみなしてよい。

図 2.18 に本研究で求めたコングルエント LiNbO₃ の非線形光学定数の波長分散を示す。同時に、Miller らの SHG 測定による報告値 [2] と、Choy and Byer による PF 測定による報告値 [3] も比較のため示す。Miller らによって得られた基本波波長 1.064 μm での d_{33} の値は、本研究で得られた値より 7.9% 大きい。この差異は 2.3.1 節で議論したように、多重反射の効果で説明することができる。 d_{31} は Miller らの値 4.4 pm/V とよく一致している。Miller らは d_{31} を求めたときにも多重反射の効果は考慮していない。それにもかかわらず一致しているのは、 d_{31} のコヒーレンス長が非常に大きいことから Miller らの用いた試料が厚く、多重反射をしたビームが重なり合わずにインコヒーレントな多重反射が起こり、2.3.2 節で考察したように第 2 高調波を強める作用が小さくなっているためと類推される。他方、Choy and Byer の PF 測定による値 $d_{31} = 5.8$ pm/V (ポンプ光波長 0.488 μm) は過大評価されていると考えられる。これは恐らく彼らの測定では結晶そのものや光学素子から発生するルミネッセンスを排除できずシグナル光と一緒に検出してしまっていたこと、また、試料内で多重反射が起こっている状態で測定していたことが原因であると考えられる。

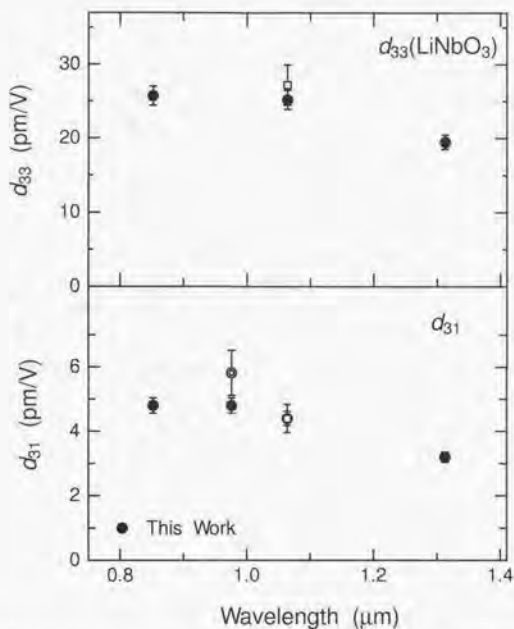


図 2.18 コングルエント LiNbO₃ の非線形光学定数 (黒丸). 横軸の波長は SHG 測定での基本波波長, または, PF, DFG 測定でのポンプ光波長の 2 倍の波長を示す. 白四角は Miller ら [2] の SHG 測定による報告値, 二重丸は Choy and Byer [3] による PF 測定による報告値を示す.

第3章 その他の結晶の非線形光学定数の決定

3.1 はじめに

本章ではコングルエント LiNbO_3 以外に非線形光学定数の測定を行った結晶をとりあげ、その結果について詳述し、過去の報告値との比較を行う。また、非線形光学定数の波長分散について議論する。測定を行った物質の成長元と、ウェッジ試料および平行平板試料の形状を表 3.1 にまとめる。

ここで、結晶点群 $mm2$ に属する KNbO_3 と KTP の d テンソル成分の表記のしかたは、

表 3.1 SHG 測定で用いた試料の形状

結晶	成長元	カット方位	厚さ (μm)	ウェッジ角
<u>ウェッジ試料</u>				
1% $\text{MgO} \cdot \text{LiNbO}_3$	Deltronic	Y-cut	55 - 95	0.14°
5% $\text{MgO} \cdot \text{LiNbO}_3$	Crystal Tech.	Y-cut	45 - 80	0.14°
LiTaO_3	東芝	Y-cut	60 - 105	0.15°
KNbO_3	Sandoz	Y-cut	110 - 160	0.26°
KTP	住金鉱山	X-cut	70 - 105	0.20°
		Y-cut	60 - 95	0.20°
BBO	ソニー	X-cut	185 - 215	0.17°
		Y-cut	185 - 215	0.17°
		Y-cut	185 - 235	0.29°
GaAs	住友電工	(111)-cut	85 - 115	0.12°
GaP	住金鉱山	(111)-cut	70 - 100	0.11°
$\alpha\text{-ZnS}$	終元氏	(1120)-cut	240 - 280	0.16°
CdS	終元氏	(1120)-cut	150 - 170	0.14°
ZnSe	同和鉱業	(111)-cut	95 - 120	0.28°
CdTe	ジャパンエナジー	(111)-cut	690 - 710	0.20°
<u>平行平板試料</u>				
KDP	Cleveland Crystal	(110)-cut	3.0	
quartz	応用光電	Y-cut	3.0	
KTP	住金鉱山	X-cut	0.39	
		Y-cut	0.37	

Roberts が推奨した結晶軸の取り方 [11] に基づいている。このため、 $X(a)$ 軸と $Y(b)$ 軸がこれまでの慣習による呼び方とは逆になっており、その結果、 d_{31} と d_{32} 、そして d_{15} と d_{24} が従来の表記とは互いに入れ換わっている。

3.2 測定手法

測定は第2章の LiNbO_3 の測定のとおり基本的に同じ手法を用いた。測定した結晶は全て SHG 法により非線形光学定数を決定した。また、5% $\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ については PF 法も用いた。コングルエント LiNbO_3 の測定で用いた波長の他に、化合物半導体結晶については基本波波長 $1.533 \mu\text{m}$ と $1.548 \mu\text{m}$ でも測定を行った。さらに、BBO に対しては基本波波長 $0.532 \mu\text{m}$ でも絶対測定を行った。基本波光源には $1.533 \mu\text{m}$ では日立製の単一縦モード発振 DFB レーザ (Model HL1551AC; 出力 $\sim 5 \text{ mW}$) を、 $1.548 \mu\text{m}$ では富士通製の単一縦モード発振 DFB レーザ (出力 $\sim 18 \text{ mW}$) を用いた。 $1.064 \mu\text{m}$ では Q スイッチ Nd:YAG レーザを基本波光源に用い、第2章で絶対値を決定したコングルエント LiNbO_3 の d_{33} を参照物質として相対測定を行った。BBO については半導体レーザ励起 Nd:YAG リングレーザ (Lightwave Electronics; Model 126-1064-100, 単一縦モード発振, 出力 100 mW) を用いた絶対測定を行った。 $1.313 \mu\text{m}$ と $0.852 \mu\text{m}$ ではコングルエント LiNbO_3 の測定で用いた単一縦モード発振の DFB レーザ、DBR レーザに加え、 $0.852 \mu\text{m}$ では出力数百 mW の単一縦モード連続発振 Ti:Sapphire レーザ (Coherent; Model 899-01) も基本波光源に用い、BBO, GaP, $\alpha\text{-ZnS}$, ZnSe の測定を行った。さらに、BBO に対して行った基本波波長 $0.532 \mu\text{m}$ での絶対測定では単一縦モード連続発振の半導体レーザ励起 Nd:YAG SH リングレーザ (Lightwave Electronics; Model 142-532-100-DW, 出力 100 mW) を用いた。このとき、第2高調波波長 $0.266 \mu\text{m}$ での検出系の感度較正は、位相整合角度にカットした BBO 結晶に Nd:YAG SH レーザの光を入射することによって発生する第2高調波を用いた。

また、DFB レーザを用いて行った GaAs, $\alpha\text{-ZnS}$, CdS, CdTe の絶対測定では、 fW 以下のオーダーの微弱な第2高調波を検出するためにフォトンカウンティングの手法を用いた。光の検出にはロックイン検波による測定のとおり同じ光電子増倍管 (浜松ホトニクス; Model R943-02) を用い、光子数をフォトンカウンタ (浜松ホトニクス; Model C5410) を用いて測定した。検出系の感度較正はロックイン検波による測定のとおり同様の方法で行った。較正用の光源には発振波長 $0.653 \mu\text{m}$ の InGaAlP 半導体レーザ (東芝; Model TOLD9412) と、 $1.548 \mu\text{m}$ の DFB レーザ自身から発生する第2高調波を用いた。測定データの解析で用いた各結晶の屈折率は最も信頼できる文献値から決定した。測定した波長ごとの基本波、第2高調波に対する屈折率を表 3.2、表 3.3 に示す。

表 3.2 解析で用いた各結晶の屈折率

結晶	d_{ij}	基本波波長						Ref.
		1.313 μm		1.064 μm		0.852 μm		
		n^ω	$n^{2\omega}$	n^ω	$n^{2\omega}$	n^ω	$n^{2\omega}$	
KDP	d_{36}			1.49381	1.47041			[44]
quartz	d_{11}			1.53411	1.54688			[45]
1%MgO:	d_{33}	2.1432	2.1953	2.1540	2.2324	2.1682	2.3003	[7, 36]
LiNbO ₃	d_{31}	2.2200	2.1953	2.23233	2.23242	2.2491	2.3003	
5%MgO:	d_{33}	2.1384	2.1906	2.1494	2.2279	2.1636	2.2959	[7, 36]
LiNbO ₃	d_{31}	2.2200	2.1906	2.23292	2.23265	2.2491	2.2959	
LiTaO ₃	d_{33}	2.1301	2.1765	2.1399	2.2078	2.1530	2.2637	[46]
	d_{31}			2.1360	2.2078			
KNbO ₃	d_{33}	2.1088	2.1632	2.1201	2.2041	2.1351	2.2828	[47]
	d_{31}	2.2425	2.1632	2.2572	2.2041	2.2792	2.2828	
	d_{15}			n_X 2.2572	2.3810			
				n_Z 2.1201				
KTP	d_{33}	1.8218	1.8596	1.8296	1.8868	1.8402	1.9407	[48]
	d_{31}			1.7475	1.8868			
	d_{32}			1.7399	1.8868			
	d_{15}	n_X 1.7414	1.7702	n_X 1.74754	1.78968	n_X 1.7557	1.8265	
		n_Z 1.8218		n_Y 1.73988		n_Z 1.8402		
				n_Z 1.82963				
	d_{24}	n_Y 1.1340	1.7610	n_X 1.74754	1.77905	n_Y 1.7475	1.8124	
		n_Z 1.8218		n_Y 1.73988		n_Z 1.8402		
				n_Z 1.82963				

表 3.3 解析で用いた各結晶の屈折率(続き)

結晶	基本波長						Ref.			
	1.313 μm	1.064 μm	0.852 μm	0.532 μm						
	n^o	$n^{2\omega}$	n^{ω}	$n^{2\omega}$	n^{ω}	$n^{2\omega}$				
BBO	d_{22}	1.6501	1.6661	1.6544	1.6743	1.6591	1.6878	1.6743	1.7574	[49]
	d_{33}			1.5422	1.5548					
	d_{31}			1.6544	1.5548					
	d_{15}			n_o 1.6544	1.5548					
				n_e 1.5422						
				基本波長						
		1.548 μm	1.313 μm	1.064 μm	0.852 μm					
		n^o	$n^{2\omega}$	n^{ω}	$n^{2\omega}$	n^{ω}	$n^{2\omega}$	n^{ω}	$n^{2\omega}$	
GaAs	d_{36}	3.3800 ^a	3.7066 ^a			3.4785	4.1300			[50, 51]
GaP	d_{36}			3.0722	3.2851	3.1050	3.4819	3.1602	3.9975	[46, 52, 53]
α -ZnS	d_{33}	2.2866	2.3264			2.3006	2.4014	2.3165	2.5125	[54]
	d_{31}	2.2827	2.3264			2.2966	2.4014	2.3125	2.5125	
	d_{15}	n_o 2.2827	2.3224			n_o 2.2966	2.3973	n_o 2.3125	2.5085	
		n_e 2.2866				n_e 2.3006		n_e 2.3165		
CdS	d_{33}	2.3028	2.3997			2.3232	2.4526	2.3481	2.6495	[54]
	d_{31}	2.2840	2.3997			2.3061	2.4526	2.3316	2.6495	
	d_{15}	n_o 2.2840	2.3819			n_o 2.3061	2.4333	n_o 2.3316	2.6441	
		n_e 2.3028				n_e 2.3232		n_e 2.3481		
ZnSe	d_{36}							2.5001	2.8565	[55, 56]
CdTe	d_{36}	2.7360	2.9700			2.8180	3.1140			[55, 57]

^a 基本波長 1.533 μm に対する屈折率

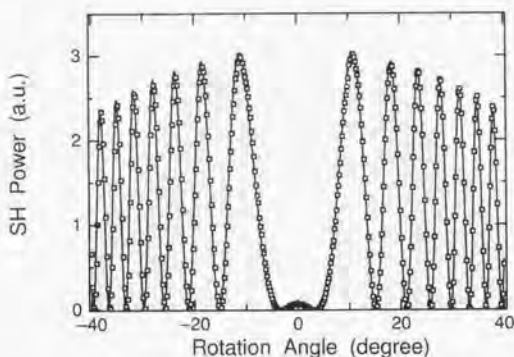


図 3.1 $d_{11}(\text{quartz})$ の測定結果。無反射コートされた Y カット平行平板試料による第 2 高調波パワーの回転角依存性。白四角が実測値、実線が理論曲線によるフィッティングを示す。

3.3 KDP, Quartz

KDP と α -quartz の非線形光学定数を基本波長 1.064 μm で測定した。KDP は SHG 相対測定における参照物質として最も頻りに用いられるため、その非線形光学定数 d_{36} はこれまで複数の研究者によって精力的に、かつ注意深く測定が行われてきた [7, 58, 59]。その結果、基本波長 1.064 μm において一致した値 $d_{36} = 0.39 \text{ pm/V}$ が得られている。これは従来の標準値の中で最も信頼できる絶対値であると思われる。また、quartz は SHG 相対測定の際の参照物質として用いられるばかりでなく、3 次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ の標準値が quartz の $\chi^{(2)}$ カスケードリングプロセスを用いて決定されるため [61]、その 2 次非線形光学定数の正確な絶対値を知ることが不可欠であるが、最近 1.064 μm で絶対測定によって $d_{11} = 0.30 \text{ pm/V}$ と決定され [10]、それ以前に $d_{36}(\text{KDP})$ との間で行われた相対測定の結果 $d_{11}(\text{quartz})/d_{36}(\text{KDP}) = 0.77$ [34, 60] と完全に一致している。信頼できる絶対値が定まっているこれら 2 つの物質について本研究でも測定を行い、得られた結果を比較することによって、本研究での測定が正しいことを確認するひとつの検証となる。

測定は KDP, quartz とともに平行平板試料を用い、回転型 Maker フリンジ法により d_{33} (コンダクタント LiNbO_3) と相対測定を行った。KDP の試料は (110) カットで、Z 軸周りに回転して測定した。quartz の試料は Y カットで、X 軸周りに回転して測定した。どちらも無反射コートをした試料と施していない試料の両方を用意して測定を行った。

無反射コートをした試料の測定結果を図 3.1 に示す。解析を行った結果、 d_{33} (コンダクタント LiNbO_3) との相対値はそれぞれ、

$$d_{33}(\text{LiNbO}_3)/d_{11}(\text{quartz}) = 85.2, \quad d_{33}(\text{LiNbO}_3)/d_{36}(\text{KDP}) = 65.6$$

と求まった。また、無反射コートをしていない試料を用いたとき、多重反射の効果を無視して解析を行っても、得られた相対値は無反射コーティングした試料と誤差の範囲内で一致した。こ

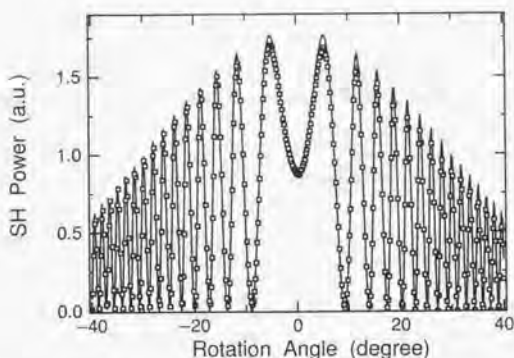


図 3.2 $d_{36}(\text{KDP})$ の測定結果。無反射コートされた (110) カット平行平板試料による第 2 高調波パワーの回転角依存性。白四角が実測値、実線が理論曲線によるフィッティングを示す。

れは、KDP, quartz ともに屈折率が 1.5 程度と小さく、多重反射の効果を無視した場合に過大評価される量が 0.5 % 以下と小さいためである。第 2 章で決定したコングルエント LiNbO₃ の非線形光学定数 $d_{33} = 25.2 \text{ pm/V}$ を用いると、 $d_{11}(\text{quartz}) = 0.30 \text{ pm/V}$ 、 $d_{36}(\text{KDP}) = 0.39 \text{ pm/V}$ となり、上記の標準値と完全に一致した。この結果は、本研究の測定が正しいことのひとつの裏付けとなる。

3.4 MgO ドープ LiNbO₃

MgO ドープ LiNbO₃ は光損傷の耐性が純粋な LiNbO₃ よりも大きいことから、実際に波長変換素子を作製するときにはアンドープの LiNbO₃ のかわりにしばしば用いられる。本研究では 2 種類の MgO:LiNbO₃ について測定を行った。ひとつは Deltronic 製の 1 %MgO:LiNbO₃ であり、もうひとつは Crystal Technology 製の 5 %MgO:LiNbO₃ である。Mg の含有量は EPMA (electron-probe microanalysis) 測定により確認した。基本波波長 1.313 μm 、1.064 μm 、0.852 μm で d_{33} 、 d_{31} を決定した。1.064 μm の d_{31} はコングルエント LiNbO₃ と同様にコヒーレンス長が大きいので、回転型 Maker フリンジ法でコングルエント LiNbO₃ の d_{33} との間で相対測定を行った。それ以外はウェッジ法を用いて絶対測定を行った。また、5 %MgO:LiNbO₃ の d_{31} はポンプ光波長 0.488 μm で PF 法による測定も行った。

屈折率は、Eckardt らが 5 %MgO:LiNbO₃ の d_{31} に対する位相整合温度を測定し、計算値がこの結果と一致するためには、Edwards and Lawrence の分散式 [36] のうち異常光線屈折率の係数 A_1 を 4.5820 から 4.55207 に変更すればよいと報告した [7]。この方程式から得られる屈折率から計算されるコヒーレンス長や複屈折の値は本研究での測定結果ともよく一致したため、この値を用いた。また、1 %MgO:LiNbO₃ の屈折率は、本研究でのコヒーレンス長および複屈折の測定値と一致するように、異常光線屈折率係数 A_1 を 4.57200 に変更して求めた。

SHG 法による測定の結果,

1.313 μm では

$$\begin{aligned} d_{33}(1\% \text{MgO} : \text{LiNbO}_3) &= 20.3 \text{ pm/V}, & d_{31}(1\% \text{MgO} : \text{LiNbO}_3) &= 3.2 \text{ pm/V}, \\ d_{33}(5\% \text{MgO} : \text{LiNbO}_3) &= 20.3 \text{ pm/V}, & d_{31}(5\% \text{MgO} : \text{LiNbO}_3) &= 3.4 \text{ pm/V}, \end{aligned}$$

1.064 μm では

$$\begin{aligned} d_{33}(1\% \text{MgO} : \text{LiNbO}_3) &= 24.9 \text{ pm/V}, & d_{31}(1\% \text{MgO} : \text{LiNbO}_3) &= 4.6 \text{ pm/V}, \\ d_{33}(5\% \text{MgO} : \text{LiNbO}_3) &= 25.0 \text{ pm/V}, & d_{31}(5\% \text{MgO} : \text{LiNbO}_3) &= 4.4 \text{ pm/V}, \end{aligned}$$

0.852 μm では

$$\begin{aligned} d_{33}(1\% \text{MgO} : \text{LiNbO}_3) &= 27.5 \text{ pm/V}, & d_{31}(1\% \text{MgO} : \text{LiNbO}_3) &= 4.8 \text{ pm/V}, \\ d_{33}(5\% \text{MgO} : \text{LiNbO}_3) &= 28.4 \text{ pm/V}, & d_{31}(5\% \text{MgO} : \text{LiNbO}_3) &= 4.9 \text{ pm/V} \end{aligned}$$

と決定した。

PF 法では SHG 測定で用いた 5 %MgO:LiNbO₃ 試料と同じロッドから切り出した結晶長 8.0 mm の Y 板を用いた。ポンプ光波長 0.488 μm に対して、発生したシグナル光とアイドログの波長は、それぞれ 0.738 μm , 1.440 μm であった。シグナル光パワーの立体角 $\pi\theta^2$ 依存性を測定した結果、 $d_{31} = 4.9 \text{ pm/V}$ を得た。これは SHG 測定で得られた値とよく一致している。

1 %ドープ, 5 %ドープそれぞれの MgO:LiNbO₃ に対して得られた結果を図 3.3 に示す。図 3.3(b) には比較のため過去に Eckardt らによって報告された値 [7] も示す。彼らは温度位相整合 SHG 法を用いた絶対測定により、基本波波長 1.064 μm で $d_{31}(5\% \text{MgO} : \text{LiNbO}_3) = 4.7 \text{ pm/V}$ を得た。この値は本研究で得られた値 4.4 pm/V より 7% 大きい。この理由は、彼らは無反射コーティングしていない試料を用いたにもかかわらず、多重反射を無視して解析を行い、その結果非線形光学定数を過大評価してしまったためと考えられる。1 %MgO:LiNbO₃ の d_{33} と d_{31} 、および、5 %MgO:LiNbO₃ の d_{33} は過去に報告例が無く、本研究で初めて測定された。コングルエント LiNbO₃ の測定結果と比較してみると、0.852 μm での d_{33} を除いて、非線形光学定数は MgO のドープ量によらず測定誤差の範囲内でほとんど等しいことがわかった。0.852 μm では d_{33} の値はドープ量とともに大きくなっている。なぜ 0.852 μm だけこのような傾向が見られるのかは不明である。

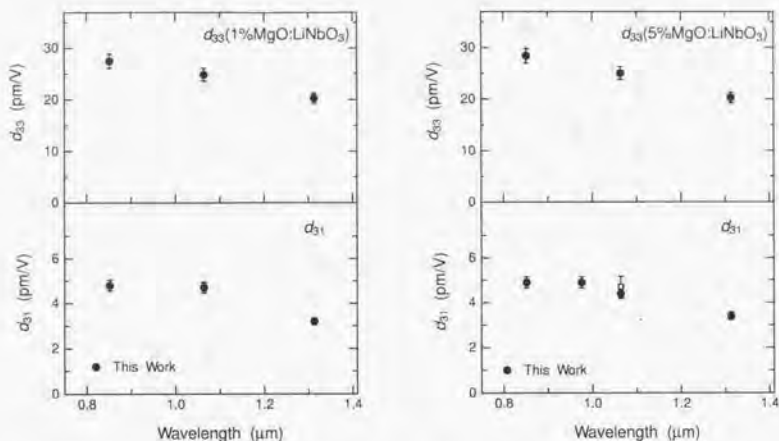
3.5 LiTaO₃

LiTaO₃ は LiNbO₃ 同様な大きな非線形光学定数 d_{33} を持つことが知られており、光損傷の耐性もアンドープの LiNbO₃ より一桁以上大きいことから、LiTaO₃ を用いた擬位相整合 SHG 素子の研究が盛んになされている。本研究では東芝製の LiTaO₃ 結晶を用いた。屈折率は Bond の測定データ [46] をもとに Sellmeier 方程式

$$n^2 = A_1 + \frac{A_2}{\lambda^2 - A_3^2} - A_4\lambda^2 \quad (\lambda \text{ in } \mu\text{m}) \quad (3.1)$$

の係数を定め、これより各測定波長での値を計算した。基本波波長 1.313 μm , 1.064 μm , 0.852 μm の全てでウェッジ法による測定を行った。ただし、 d_{31} については値が小さく、また、コヒーレンス長が小さいために、1.064 μm で Nd:YAG レーザを基本波光源に用いたときしか第 2 高調波を検出することができず、1.313 μm と 0.852 μm では値を決定できなかった。

測定結果より、1.313 μm では $d_{33} = 10.7 \text{ pm/V}$, 1.064 μm では $d_{33} = 13.8 \text{ pm/V}$, $d_{31} = 0.85 \text{ pm/V}$, 0.852 μm では $d_{33} = 15.1 \text{ pm/V}$ と決定した。得られた非線形光学定数の絶対値



(a) 1% MgO:LiNbO₃ の非線形光学定数の絶対値 (黒丸).

(b) 5% MgO:LiNbO₃ の非線形光学定数の絶対値 (黒丸). 横軸波長は, SHG 測定での基本波長, または, PF 測定でのポンプ波長の 2 倍を示す. 白四角は Eckardt *et al.* による従来値 [7] を示す.

図 3.3 MgO:LiNbO₃ の非線形光学定数の絶対値.

を図 3.4 に示す。比較のために過去に Miller and Savage によって報告された値 [30] も示す。彼らは SHG 法により波長 1.058 μm で KDP の d_{36} を参照物質として相対測定を行い、第 2 高調波出力の温度依存性から非線形光学定数を求めた。その結果、 d_{33} 、 d_{31} と d_{36} (KDP) との相対値は、それぞれ d_{33}/d_{36} (KDP) = 40 ± 5 、 d_{31}/d_{36} (KDP) = 2.6 ± 0.5 であった。 d_{36} (KDP) の絶対値 0.39 pm/V を用いると、 $d_{33} = 15.6 \pm 2.0$ pm/V、 $d_{31} = 1.0 \pm 0.2$ pm/V となり、本研究で得られた値より大きい。しかし、彼らの用いた試料は無反射コーティングはされておらず、多重反射の効果も考慮されていないと考えられる。そこで、彼らの値に対して多重反射の効果を検討した補正を行うと、5.3% 小さい値 $d_{33} = 14.8$ pm/V、 $d_{31} = 0.95$ pm/V となり、誤差の範囲内で一致する。

3.6 KNbO₃

KNbO₃ は 1970 年代初頭に東芝の植松らによって新たに開発された非線形光学結晶で、非線形光学定数が大きく、基本波長 0.857 μm までバルク位相整合が可能であることから、SHG 青色レーザーの材料として用いられている。本研究では Sandoz Chemicals 製のウェッジ試料を用いた。X 板と Y 板の両方を用意したが、X 板は双晶による不均質性が結晶全体にわたって存在

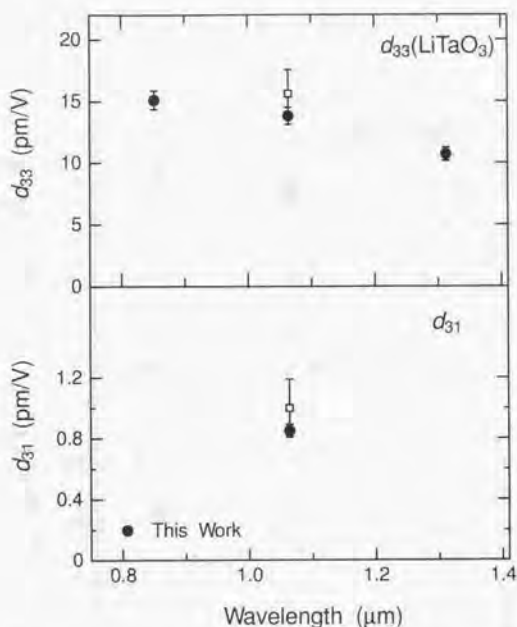


図 3.4 LiTaO₃ の非線形光学定数の絶対値 (黒丸). 白四角は Miller and Savage の報告値 [30] を示す.

したため、測定に用いることができなかった。一方、Y 板は双晶が無く均質性が良好だったため、これを用いて d_{33} , d_{31} , d_{15} を決定した。 d_{33} と d_{31} は波長 1.313 μm , 1.064 μm , 0.852 μm で測定したが、 d_{15} はコヒーレンス長が小さく解析に十分なデータがとれるほど第 2 高調波パワーが大きくなかったため、Nd:YAG レーザを用いた 1.064 μm でのみ測定した。 d_{15} は基本波の偏光方向を X 軸と Z 軸双方から 45° 傾いた直線偏光にして入射し、発生する第 2 高調波の X 偏光成分のみを偏光板を透過させることにより検出した。これは、基本波の偏光方向が上記のような場合には、 d_{15} だけではなく d_{33} と d_{31} の寄与によって Z 偏光成分を持つ第 2 高調波も同時に発生するためである。

測定結果から、1.313 μm では $d_{33} = 16.1$ pm/V, $d_{31} = 9.2$ pm/V, 1.064 μm では $d_{33} = 19.6$ pm/V, $d_{31} = 10.8$ pm/V, $d_{15} = 12.5$ pm/V, 0.852 μm では $d_{33} = 22.3$ pm/V, $d_{31} = 11.0$ pm/V と決定した。得られた非線形光学定数の絶対値を図 3.5 に示す。KNbO₃ の非線形光学定数は最初に Uematsu によって測定され [62], 後に Baumert らによって更新された [63]。Baumert らによって得られた値を比較のために図 3.5 中に示す。彼らはウェッジ法を用い、基本波波長 1.064 μm と 0.826 μm で quartz の d_{11} との間で相対測定を行った。その結果、1.064 μm

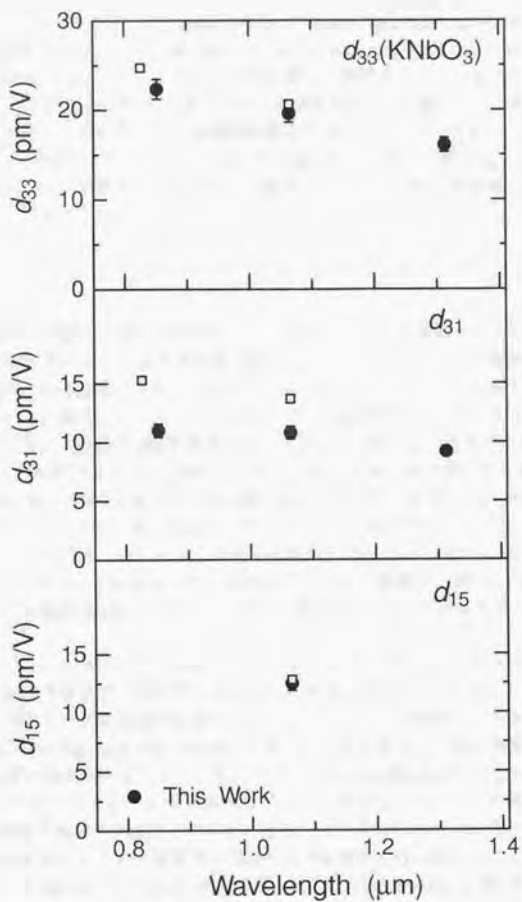


図 3.5 KNbO₃ の非線形光学定数の絶対値 (黒丸), 白四角は Baumert *et al.* による報告値 [63] を示す.

では相対値 $d_{33}/d_{11}(\text{quartz}) = 68.5$, $d_{31}/d_{11}(\text{quartz}) = 45.7$, $d_{15}/d_{11}(\text{quartz}) = 42.8$ を得た。1.064 μm での $d_{11}(\text{quartz})$ の絶対値 0.30 pm/V を用いると, $d_{33} = 20.6$ pm/V, $d_{31} = 13.7$ pm/V, $d_{15} = 12.8$ pm/V となる。また, 0.826 μm では相対値 $d_{33}/d_{11}(\text{quartz}) = 79.3$, $d_{31}/d_{11}(\text{quartz}) = 48.9$ を得た。0.826 μm での $d_{11}(\text{quartz})$ の絶対値は波長分散を考慮して [10] 0.306 pm/V と仮定すると, $d_{33} = 24.3$ pm/V, $d_{31} = 15.0$ pm/V となる。彼らの測定でも多重反射の効果が考慮されていないため, それを考慮して補正を行うと, 1.064 μm では d_{33} は 19.7 pm/V, d_{15} は 12.3 pm/V と小さくなり, 本研究で得られた値とよく一致するが, d_{41} は多重反射効果を考慮しても依然として本研究の値より 20% 以上も大きい。この理由は分かっていたが, 1998 年になって同じグループが d_{31} のみを測定し直し $d_{41} = 10.5$ pm/V と値を更新しており [64], 本研究での値と良く一致することから以前の報告値が何らかの原因で間違っていたものと考えられる。

3.7 KTP

KTP は 1975 年に米国デュボン社で開発された結晶である。非線形光学定数が大きく, 光損傷に対する閾値も大きい上に, 基本波波長 1.06 μm におけるタイプ II 位相整合での温度許容幅, 角度許容幅がともに非常に大きいことから, SHG グリーンレーザ用の波長変換材料としてよく用いられている。また, パラメトリック発振による波長可変レーザの材料としても活発に研究が行われている。本研究では住友金属鉱山でフラックス法により成長された試料を用いた。X 板, Y 板それぞれにつきウェッジ試料と平行平板試料の両方を用意した。 d_{33} , d_{15} , d_{24} は 1.313 μm , 1.064 μm , 0.852 μm でそれぞれ絶対値を決定した。また, d_{31} , d_{32} は値が小さく, コヒーレンス長も小さいために第 2 高調波パワーが小さく, Nd:YAG レーザを用いた 1.064 μm でのみ測定した。このうち, d_{15} と d_{24} は基本波波長 1.064 μm におけるコヒーレンス長が大きく, ウェッジ法によってとれるデータは Maker フリンジ 1 周期分に満たなかったため, 平行平板試料を用いて回転型 Maker フリンジ法により測定を行った。それ以外はウェッジ法による測定を行った。

屈折率はいくつかのグループから報告されており少しずつ異なる。 d_{15} と d_{24} による第 2 高調波パワーの試料厚さ依存性は屈折率の値に対して非常に敏感であるため, これらの測定データと屈折率から計算した理論曲線を比較することにより, どの屈折率データが最も適当か判断した。その結果, Bierlein and Vanherzeele のデータ [48] が最もよく測定結果と一致することがわかり, この屈折率を用いることにした。ただし, 波長 1.064 μm ではさらに理論曲線を測定結果に一致させるために $n^{2\omega}$ の値を表 3.2 のように変更した。これらの屈折率から計算したタイプ II 位相整合角度は実験値 24.4° と一致した。したがって, 本研究では Bierlein and Vanherzeele の屈折率データの一部変更を加えたものを解析で用いることにした。

ウェッジ法による d_{15} (または d_{24}) の測定では, 基本波の偏光方向を X 軸 (Y 軸) と Z 軸の双方から 45° 傾いた直線偏光にして入射した。そして, 発生する第 2 高調波の X 偏光 (Y 偏光) 成分のみを, 基本波カットフィルタの後ろに偏光フィルタを置くことにより選択的に透過させて検出した。 d_{15} または d_{24} によって, 厚さ L の試料から発生する透過第 2 高調波パワーは次式で表される。

$$P^{2\omega}(L) = K'(P^\omega)^2 \left[\frac{2L^2}{\pi^{1/2} w_x^2 w_y (\Delta k L / 2)^2} \right] \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{4x^2}{w_x^2}\right) F[l(x)] G[l(x)] dx. \quad (3.2)$$

ここで K' は

$$K' = \frac{2\omega^2 d_{ij}^2}{\pi \varepsilon_0 c^3 n_i^\omega n_j^\omega [n_i^\omega - n_j^\omega]/2]} \quad (3.3)$$

で与えられる。 d_{ij} は d_{15} (または d_{24}) を表し、 n_i^ω と n_j^ω はそれぞれ X (または Y) 軸方向と Z 軸方向に変更した基本波に対する屈折率を表す。また、 $F[l(x)]$ 、 $G[l(x)]$ は厚さ $l(x) = L + x \tan \theta$ と屈折率 n^ω 、 $n^{2\omega}$ の関数で、具体的な表式は補遺 A の (A.28) 式、(A.29) 式に示してある。ウェッジ法による測定の結果、 $1.313 \mu\text{m}$ で $d_{33} = 11.1 \text{ pm/V}$ 、 $d_{15} = 2.6 \text{ pm/V}$ 、 $d_{24} = 1.4 \text{ pm/V}$ 、 $1.064 \mu\text{m}$ で $d_{33} = 14.6 \text{ pm/V}$ 、 $d_{31} = 3.7 \text{ pm/V}$ 、 $d_{32} = 2.2 \text{ pm/V}$ 、 $0.852 \mu\text{m}$ で $d_{33} = 16.6 \text{ pm/V}$ 、 $d_{15} = 3.9 \text{ pm/V}$ 、 $d_{24} = 1.9 \text{ pm/V}$ と決定した。

$1.064 \mu\text{m}$ での回転型 Maker フリンジ法による d_{15} (または d_{24}) の測定では、 Y 板 (X 板) の平行平板試料を X 軸 (Y 軸) 周りに回転し、基本波の偏光方向を X 軸 (Y 軸) から 45° 傾けた直線偏光で入射した。この測定で用いた試料は無反射コーティングを施してはいなかったが、KTP は屈折率が 1.8 程度でそれほど大きくないことと、用いた試料に約 0.5° のテーパをつけてあり、インコヒーレントな多重反射の割合が大きくなるため、2.3.2 節で議論したように多重反射の効果は無視できるほど小さいと考えられる。したがって、解析も多重反射を考慮せずに行った。この配置で発生する第 2 高調波強度は次式で与えられる [39-41]。

$$I^{2\omega} = \frac{128\omega^2 d_{ij}^2 \cos^4 \theta_i \cos^2(\theta_\omega^p + \rho) (I^\omega)^2 L^2}{\varepsilon_0 c^3 (w^\omega + \cos \theta_i)^2 [\cos(\theta_\omega^p + \rho) + n_e^\omega(\theta_\omega^p) \cos \rho \cos \theta_i]^2 (w^{2\omega} + \cos \theta_i)^2 \Psi^2} \sin^2 \Psi \quad (3.4)$$

ここで、 θ_ω^p は試料内での基本波の p 偏光成分の屈折角を表し、その他のパラメータは以下のように定義される。

$$w^\omega = [(n_i^\omega)^2 - \sin^2 \theta_i]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.5a)$$

$$w^{2\omega} = [(n_i^{2\omega})^2 - \sin^2 \theta_i]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.5b)$$

$$n_e^\omega(\theta_\omega^p) = [(v^\omega)^2 + \sin^2 \theta_i]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.5c)$$

$$v^\omega = \frac{n_j^\omega}{n_i^\omega} [(n_i^\omega)^2 - \sin^2 \theta_i]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.5d)$$

$$\cos \rho = \frac{n_i^\omega n_j^\omega}{n_e^\omega(\theta_\omega^p) \{ (n_i^\omega)^2 + (n_j^\omega)^2 - [n_e^\omega(\theta_\omega^p)]^2 \}^{1/2}} \quad (3.5e)$$

$$\cos(\theta_\omega^p + \rho) = \frac{n_e^\omega(\theta_\omega^p) v^\omega \cos \rho}{(n_j^\omega)^2}, \quad (3.5f)$$

$$\Psi = \frac{2\pi L}{\lambda} [w^{2\omega} - (v^\omega + w^\omega)/2]. \quad (3.5g)$$

また、 $d_{ij} = d_{15}$ (または d_{24}) のとき、添字 i, j, l はそれぞれ $X(Y), Z, Y(X)$ を示す。測定結果を解析する際には n^ω を固定し、 $n^{2\omega}$ をフィッティングパラメータとした。コングルエント LiNbO_3 の d_{33} との相対値から求められた非線形光学定数は、 $d_{15} = 3.7 \text{ pm/V}$ 、 $d_{24} = 1.9 \text{ pm/V}$ であった。得られた非線形光学定数の絶対値を図 3.6 に示す。比較のために、過去に報告された値も図中に示す。白四角は Vanherzeele and Bierlein の報告値 [4] である。彼らは基本波波

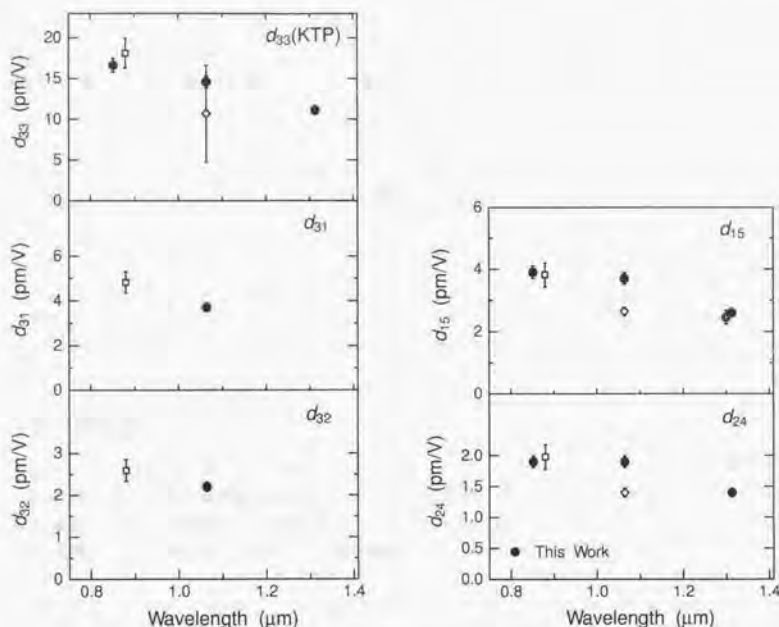


図 3.6 KTP の非線形光学定数の絶対値 (黒丸). 白四角は Vanherzeele and Bierlein [4], 白菱形は Boulanger *et al.* [69], 二重丸は Zondy *et al.* [6] の報告値を示す.

長 $0.88 \mu\text{m}$ でウェッジ法により quartz の d_{11} と相対測定を行い、5つの独立なテンソル成分全てを求めた。 d_{11} (quartz) の絶対値を波長分散を考慮して 0.304 pm/V とすると [10], 非線形光学定数は $d_{33} = 17.9 \text{ pm/V}$, $d_{31} = 4.7 \text{ pm/V}$, $d_{32} = 2.6 \text{ pm/V}$, $d_{15} = 3.8 \text{ pm/V}$, $d_{24} = 2.0 \text{ pm/V}$ となり、本研究において波長 $0.852 \mu\text{m}$ で得られた値とよく一致した。彼らは多重反射の効果を検討していないがそれにもかかわらず値がほぼ一致するのは、前述のように KTP の屈折率がそれほど大きくなく、多重反射の効果で d が過大評価されるのは 3% 未満にすぎないからと考えられる。二重丸は Zondy らによる報告値 [6] である。彼らは基本波波長 $1.30 \mu\text{m}$ で d_{15} の絶対測定を行い、 $d_{15} = 2.45 \text{ pm/V}$ と求めた。これは本研究で得られた $1.313 \mu\text{m}$ での値と良く一致した。一方、Boulanger らは波長 $1.064 \mu\text{m}$ で球形の試料を用い、位相整合法により d_{33} , d_{15} , d_{24} の絶対測定を行った。まず d_{33} はタイプ I 位相整合より $d_{33} = 10.7 \text{ pm/V}$ と求められているが、第 2 高調波パワーに対する d_{33} の寄与が d_{15} と d_{24} に比べて $1/100$ 程度と小さく、誤差が非常に大きい。また、 d_{15} と d_{24} はタイプ II 位相整合より $d_{15} = 2.65 \text{ pm/V}$, $d_{24} = 1.4 \text{ pm/V}$ と求めているが、これらの値も本研究で得られた値より 30% 近く小さい。KTP については $1.064 \mu\text{m}$ における実効的な非線形光学定数

$d_{\text{eff}}^{\text{type-II}}$ がいくつかのグループにより測定されており, Eckardt らが 3.2 pm/V [7], DeSalvo らが 3.1 pm/V [70], Bolt and Mooren が 3.1 pm/V [71] とほぼ一致した値を報告している。KTP の属する点群 $mm2$ の対称性を持つ結晶では近似的に

$$d_{\text{eff}}^{\text{type-II}} \simeq (d_{15} - d_{24}) \sin 2\phi \sin 2\theta - (d_{24} \sin^2 \phi + d_{15} \cos^2 \phi) \sin \theta \quad (3.6)$$

と表される。ここで、 θ および ϕ は極座標系での結晶中の波数ベクトルの方位角である。波長 1.064 μm では、 $\theta = 90^\circ$, $\phi = 24.3^\circ$ で位相整合がとれ、このとき、

$$d_{\text{eff}}^{\text{type-II}} \simeq -(0.169 d_{24} + 0.831 d_{15}) \quad (3.7)$$

となる。したがって Boulanger らの求めた値を用いると $d_{\text{eff}}^{\text{type-II}} = 2.43 \text{ pm/V}$ となり、過去の報告値より 20% 以上小さい。これに対し、本研究で得られた d_{15} , d_{24} の絶対値を用いて $d_{\text{eff}}^{\text{type-II}}$ を求めると、3.4 pm/V となり、過去の複数の報告値とほぼ一致している。

3.8 BBO

BBO は 1980 年代の半ばに中国の Chen らが、 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{-3}$ 陰イオングループを基本構造に持つ物質が大きな光学的非線形性を有するという理論計算に基づいて新たに開発した [72] 非線形光学結晶である。吸収端が 189 nm と短く、波長 1.064 μm の Nd:YAG レーザの第 4 高調波、第 5 高調波の発生が可能であるため、紫外域波長変換用材料として頻繁に用いられている。本研究ではソニーでチョクラルスキー法により成長したウェッジ試料を用いた。X 板 1 枚とウェッジ角の異なる 2 枚の Y 板を用いた。基本波波長 1.313 μm , 1.064 μm , 0.852 μm , 0.532 μm での測定では X 板を用い、 d テンソルの最大成分 d_{22} の絶対測定を行った。また、その他の成分 d_{33} , d_{31} , d_{15} は値が小さく第 2 高調波パワーが小さかったため、1.064 μm でのみ Nd:YAG レーザを用いて d_{22} との間で相対測定を行った。 d_{33} はコヒーレンス長が 21 μm と大きいため、Maker フリンジを 1 周期分以上測定することのできるウェッジ角 0.29° の Y 板を用い、 d_{31} , d_{15} はウェッジ角 0.17° の Y 板を用いた。屈折率は Kubota らのデータ [49] より求めた。

各波長で d_{22} の絶対測定を行った結果、1.313 μm では 1.9 pm/V, 1.064 μm では 2.2 pm/V, 0.852 μm では 2.3 pm/V, 0.532 μm では 2.6 pm/V と決定した。また、1.064 μm での相対測定の結果、各相対値は $d_{33}/d_{22} = 0.019$, $d_{31}/d_{22} = 0.018$, $d_{15}/d_{22} = 0.012$ と求められ、これより絶対値は $d_{33} = 0.04 \text{ pm/V}$, $d_{31} = 0.04 \text{ pm/V}$, $d_{15} = 0.03 \text{ pm/V}$ と決定した。図 3.7 に決定した d_{22} の絶対値を示す。

比較のため、Eckardt らの 1.064 μm での報告値も示す。彼らは SHG 角度位相整合法により実効的な非線形光学定数の絶対値を求めた。BBO は点群 $3m$ に属し、 $d_{\text{eff}} = d_{31} \sin(\theta + \rho) - d_{22} \cos(\theta + \rho) \sin 3\phi$ であるので、 d_{eff} には d_{22} と d_{31} の 2 つの成分が含まれる。過去に $d_{31} \ll d_{22}$ という報告があったため [73], Eckardt らは d_{31} を無視することによって d_{22} の絶対値を求めた。その結果 $d_{22} = 2.2 \text{ pm/V}$ となり、本研究で得られた値と完全に一致する。この理由としては、実際に本研究で行った d_{31} の測定結果からわかるように d_{31} の値は非常に小さく、無視しても d_{22} を正しく求められることと、BBO は屈折率が 1.6 程度と小さく多重反射の効果は無視しても得られる d の値に影響がほとんど無いことが挙げられる。

なお、 d_{33} と d_{15} は過去に測定例が無く、本研究で初めて測定された。また、これまで紫外第 2 高調波波長での絶対測定は $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) などごくわずかししか報告が無かったが、本

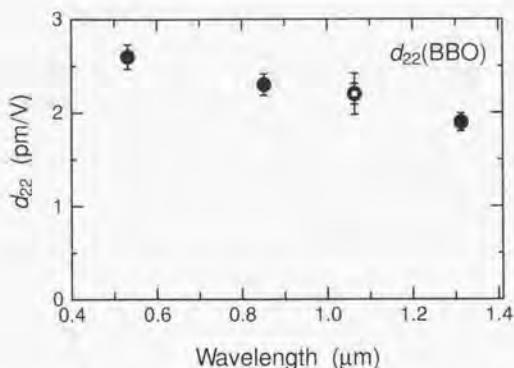


図 3.7 BBO の非線形光学定数の絶対値 (黒丸). 白四角は Eckardt *et al.* による報告値 [7] を示す.

研究で基本波波長 $0.532 \mu\text{m}$ での絶対値を決定したことにより, 今後 BBO を紫外第 2 高調波波長における参照物質として用いることが可能となる。

3.9 化合物半導体

この節では化合物半導体結晶の非線形光学定数の測定とその結果について詳述する。化合物半導体は大きな光学的非線形性を有するものが多く存在する。ところが, 代表的な半導体の多くは光学的に等方的であり, 複屈折を用いた位相整合がとれないことから, これまで非線形光学材料として半導体を用いようとする試みが少なかった。しかしながら, 半導体には成熟した結晶成長・微細加工技術の蓄積があり, また, 半導体レーザとのモノリシックな集積化も可能である。したがって, これらの特長を活かせば高効率の波長変換素子を実現することが十分に期待される。その意味でも化合物半導体の非線形光学定数を正しく決定しておくことは極めて重要であると考えられる。

3.9.1 GaAs

GaAs は立方晶系で点群 $\bar{4}3m$ に属し, 独立な d テンソル成分は d_{36} のみである。本研究では住友電工製の (111) カット半絶縁性 (CrO ドープ, 抵抗率 $\geq 1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$) ウェッジ試料を用い, 基本波波長 $1.533 \mu\text{m}$ と $1.064 \mu\text{m}$ で測定を行った。点群 $\bar{4}3m$ の対称性を持つ結晶では, (111) 面に直線偏光の基本波を垂直に入射した場合, 発生する第 2 高調波のパワーは入射基本波の偏光方向に依存せず一定となる。このとき, 実効的な非線形光学定数は $d_{\text{eff}} = \sqrt{2/3} d_{36}$ と表される。この導出については補遺 B に記した。

GaAs では $1.533 \mu\text{m}$, $1.064 \mu\text{m}$ いずれの測定においても基本波に対しては透明で, 第 2

高調波に対しては強い吸収が見られた。吸収係数 α は Aspnes らのデータ [51] によると波長 $0.767 \mu\text{m}$ で $1.605 \mu\text{m}^{-1}$, $0.532 \mu\text{m}$ で $7.897 \mu\text{m}^{-1}$ である。試料の厚さは $100 \mu\text{m}$ 程度であるので第2高調波の吸収長よりずっと大きく、基本波のみが多重反射を起こす。このような場合には、透過第2高調波パワーは次式で表される。

$$P^{2\omega}(L) = K(P^{\omega})^2 \left\{ \frac{2L^2}{\pi^{1/2} w_x^2 w_y [(\alpha/2)^2 + (\Delta k)^2] (L/2)^2} \right\} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{4x^2}{w_x^2}\right) A[l(x)] dx. \quad (3.8)$$

ここで K は

$$K = \frac{2\omega^2 d_{\text{eff}}^2}{\pi \varepsilon_0 c^3 (n^{\omega})^2 n^{2\omega}} \quad (3.9)$$

であり、 $A(l)$ は次式で与えられる。

$$A(l) = \frac{4n^{2\omega}}{(n^{2\omega} + 1)^2} \left\{ 1 + \frac{[(n^{\omega})^2 - 1]^2 \sin^2 \frac{k_b l}{2}}{4(n^{\omega})^2} \right\}^2 \times \left\{ \frac{(n^{\omega} + 1)^4 \{ [1 - \exp(-\alpha l/2)]^2 + 4 \exp(-\alpha l/2) \sin^2(\Delta k l/2) \}}{64(n^{\omega})^2} + \frac{[(n^{\omega})^2 - 1]^2 [(\alpha/2)^2 + (\Delta k)^2] \{ [1 - \exp(-\alpha l/2)]^2 + 4 \exp(-\alpha l/2) \sin^2(k_f l/2) \}}{32(n^{\omega})^2 [(\alpha/2)^2 + k_f^2]} + \frac{(n^{\omega} - 1)^4 [(\alpha/2)^2 + (\Delta k)^2] \{ [1 - \exp(-\alpha l/2)]^2 + 4 \exp(-\alpha l/2) \sin^2[(k_f + k_b)l/2] \}}{64(n^{\omega})^2 [(\alpha/2)^2 + (k_f + k_b)^2]} \right\}. \quad (3.10)$$

また、 k_f , k_b は

$$k_f = \frac{2\omega}{c} n^{2\omega}, \quad k_b = \frac{2\omega}{c} n^{\omega} \quad (3.11)$$

と定義される。屈折率は、基本波に対しては Marple のデータ [50] を、第2高調波に対しては Aspnes らのデータ [51] を用いて解析を行った。

図 3.8 に基本波波長 $1.533 \mu\text{m}$ における第2高調波パワーの試料厚さ依存性の測定結果を示す。基本波パワー 3.53 mW , ビーム半径 w_x , w_y はそれぞれ $26.28 \mu\text{m}$, $26.25 \mu\text{m}$ で、このとき発生した第2高調波パワーはピークで 2 fW 程度と微弱であった。このため、フォトンカウンティングの手法を用いて測定した。第2高調波に対する吸収長は $1/\alpha = 0.623 \mu\text{m}$ でコヒーレンス長 $1.172 \mu\text{m}$ よりも小さいため、測定結果には Maker フリンジのパターンは現れない。図 3.8 中に見られる振動は基本波の多重反射による干渉が第2高調波パワーの変動となって現れたものである。白四角で示した実験値に対し、実線は基本波のみの多重反射の効果を考慮して解析した式 (3.8) によるフィッティングの結果である。両者がよく一致していることが

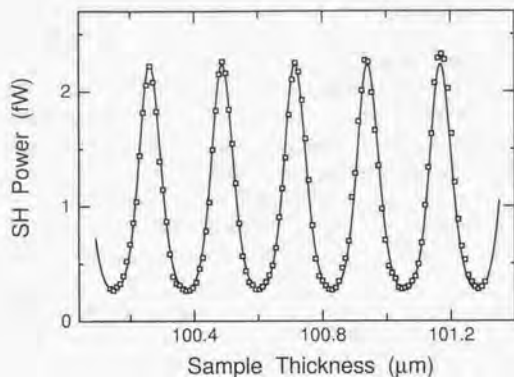


図 3.8 ウェッジ試料 GaAs からの d_{36} による第 2 高調波パワーの試料厚さ依存性。基本波波長 $1.533 \mu\text{m}$ 。基本波パワー 3.53 mW 。ビーム半径 w_x , w_y はそれぞれ $26.28 \mu\text{m}$, $26.25 \mu\text{m}$ 。白四角は実測値、実線は理論曲線 (3.8) によるフィッティングを示す。

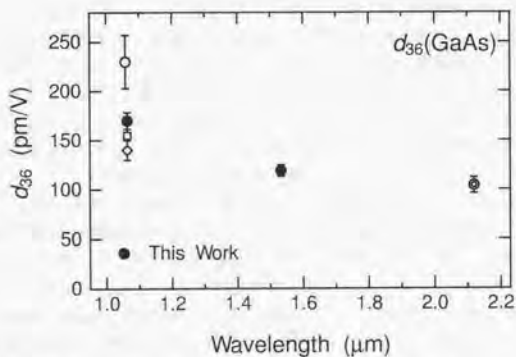


図 3.9 GaAs の非線形光学定数の絶対値 (黒丸)。白四角は Soref and Moos [74]。白丸は Chang *et al.* [75]。白菱形は Johnston and Kaminow [76]。二重丸は Choy and Byer [3] の報告値を示す。

ら、測定の高さが高く、解析も正しいことがわかる。この結果、 d_{36} の絶対値は $1.533 \mu\text{m}$ で 119 pm/V , $1.064 \mu\text{m}$ で 170 pm/V と決定した。

得られた値を図 3.9 に示す。比較のために過去の報告値を一緒に示す。GaAs の d_{36} の報告値はほとんどが 1960 年代に測定されたものであり、当時は厳密に正確な値を求めることはそれほど重要視されていなかった。また、非線形光学定数を求めるのに必要な屈折率や吸収係数などの線形の光学定数も正確には決定されていなかった。図中、白四角は Soref and Moos の報告値 [74] で、彼らは波長 $1.059 \mu\text{m}$ で透過 SHG 測定により $d_{33}(\text{CdS})$ との相対測定を行った。 $d_{36}/d_{33}(\text{CdS}) = 8.11$ から、本研究で得られた $d_{33}(\text{CdS})$ の絶対値 19.1 pm/V を用いれば (3.9.4 節参照), $d_{36} = 155 \text{ pm/V}$ となる。白丸は Chang からの報告値 [75] で、波長 $1.059 \mu\text{m}$ で反射 SHG 法により $d_{36}(\text{KDP})$ との相対測定を行い、 $d_{36}(\text{GaAs}) = 590 d_{36}(\text{KDP}) = 230 \text{ pm/V}$ を得た。白菱形は Johnston and Kaminow の報告値 [76] で、波長 $1.06 \mu\text{m}$ でラマン散乱測定を行い、その効率から $d_{36}(\text{GaAs}) = 140 \text{ pm/V}$ を得た。以上はいずれも 1960 年代の測定である。唯一厳密な測定は 1975 年に Choy and Byer によって行われた [3] もので (図中二重丸), 波長 $2.12 \mu\text{m}$ でウェッジ法により LiIO_3 の d_{31} との相対測定により $d_{36}/d_{31}(\text{LiIO}_3) = 26.9$ と決定された。 $d_{31}(\text{LiIO}_3) = 3.9 \text{ pm/V}$ とすると [7] 絶対値は 104 pm/V となり、波長分散を考慮すると本研究で得られた値と矛盾の無い関係にあると考えられる。いずれにせよ、近赤外域で GaAs の正確な非線形光学定数を決定したのは本研究が初めてである。

3.9.2 GaP

GaP は GaAs と同じく立方晶系で点群 $\bar{4}3m$ に属する。本研究では住友金属鉱山製の (111) カット絶縁体 (アンドープ、抵抗率 $\geq 1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$) ウェッジ試料を用い、基本波波長 $1.313 \mu\text{m}$, $1.064 \mu\text{m}$, $0.852 \mu\text{m}$ で d_{36} の測定を行った。 $1.313 \mu\text{m}$ の測定では基本波、第 2 高調波ともに吸収はほとんどなく無視できたため、測定データは基本波、第 2 高調波両方の多重反射を考慮した式 (2.1) (ただし、非線形光学定数 d は実効的な非線形光学定数 $d_{\text{eff}} = \sqrt{2/3} d_{36}$ に置き換えた) を用いて解析した。一方、 $1.064 \mu\text{m}$, $0.852 \mu\text{m}$ では第 2 高調波に対する吸収が顕著であった。そのため、基本波の多重反射のみを考慮した式 (3.8) を用いて解析を行った。

屈折率は波長 $0.532 \mu\text{m}$ より長波長側の値は Nelson and Turner [52] と Bond [46] のデータより得られた Sellmeier 方程式から求めた。また、 $0.852 \mu\text{m}$ の第 2 高調波波長 $0.426 \mu\text{m}$ での屈折率は上記 2 つのデータの測定範囲より短波長側であるためこれらからは求められず、かわりに $0.83 \mu\text{m}$ から短波長側での測定データが存在する Aspnes and Studna による文献値 [53] より得た。吸収係数 α は波長 $0.532 \mu\text{m}$ に対しては透過測定から求めたところ $0.0102 \mu\text{m}^{-1}$ であり、Spitzer らのデータ $\alpha = 0.0105 \mu\text{m}^{-1}$ [77] と一致した。また、 $0.426 \mu\text{m}$ では Aspnes and Studna のデータ $\alpha = 5.5425 \mu\text{m}^{-1}$ [53] を用いた。

測定を行った結果、 d_{36} の絶対値は $1.313 \mu\text{m}$ で 36.8 pm/V , $1.064 \mu\text{m}$ で 70.6 pm/V , $0.852 \mu\text{m}$ で 159 pm/V と決定した。得られた値を図 3.10 に示す。比較のために過去の報告値も一緒に示す。これらも GaAs の報告値と同様、古いデータが多くばらつきが大きい。白四角は Miller の報告値 [16] で、波長 $1.06 \mu\text{m}$ において $d_{36}(\text{KDP})$ との相対値を 175 と求めた。これより絶対値は 68 pm/V となる。白丸は Soref and Moos の報告値 [74] で、波長 $1.059 \mu\text{m}$ において透過 SHG 測定により $d_{33}(\text{CdS})$ との相対測定を行った。 $d_{36}/d_{33}(\text{CdS}) = 1.34$ から、本研究で得られた $d_{33}(\text{CdS})$ の絶対値 19.1 pm/V を用いれば (3.9.4 節参照), $d_{36} = 25.6 \text{ pm/V}$ となる。白菱形は Levine and Bethea の報告値 [34] で、波長 $1.318 \mu\text{m}$ で回転型 Maker フ

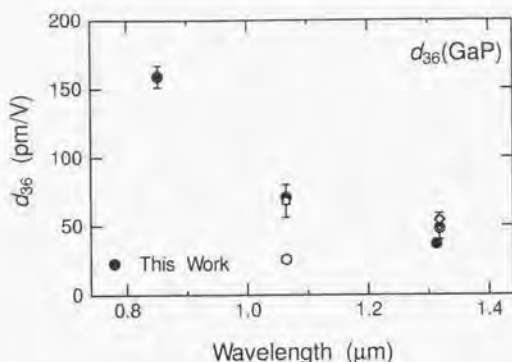


図 3.10 GaP の非線形光学定数の絶対値 (黒丸). 白四角は Miller [16], 白丸は Soref and Moos [74], 白菱形は Levine and Bethea [34], 二重丸は Choy and Byer [3] の報告値を示す.

リング法により $d_{11}(\text{quartz})$ との相対測定を行い, $d_{36}/d_{11}(\text{quartz}) = 185$ と求めた。これより, $d_{11}(\text{quartz}) = 0.30 \text{ pm/V}$ を用いれば $d_{36} = 54 \text{ pm/V}$ となる。Choy and Byer は波長 $1.318 \mu\text{m}$ でウェッジ法により $d_{31}(\text{LiIO}_3)$ との相対測定を行った。彼らは注意深い測定を行っているものの, 多重反射の効果を無視している。GaP は屈折率が 3.1 前後と大きい上に, 彼らの用いた試料のウェッジ角は 0.8° と小さいため, 多重反射による第 2 高調波パワーの増強作用が起こっていたものと考えられる。彼らの得た相対値は $d_{36}/d_{31}(\text{LiIO}_3) = 12.0 \pm 1.2$ であり, $d_{31}(\text{LiIO}_3)$ の絶対値を 3.9 pm/V とすると [7] $d_{36} = 48 \pm 8 \text{ pm/V}$ となる。これは本研究で得られた $1.313 \mu\text{m}$ での値より 30% 大きい, 多重反射の効果を考慮して彼らの値を補正すると 40 pm/V にまで小さくなり, 誤差の範囲内で一致することがわかった。

3.9.3 $\alpha\text{-ZnS}$

ZnS には六方晶で wurtzite 構造を持つ $\alpha\text{-ZnS}$ (点群 $6mm$) と立方晶で zinc blende 構造を持つ $\beta\text{-ZnS}$ (点群 $\bar{4}3m$) がある。本研究では $\alpha\text{-ZnS}$ の非線形光学定数を決定した。試料は元東京工業大学教授の柘元先生が成長した結晶を提供していただいたものである。(1120) カットのウェッジ試料を用い, 3つの独立な成分 d_{33} , d_{31} , d_{15} の全てを基本波波長 $1.548 \mu\text{m}$, $1.064 \mu\text{m}$, $0.852 \mu\text{m}$ で測定した。 $\alpha\text{-ZnS}$ は測定した波長範囲では基本波, 第 2 高調波ともに透明であるので, d_{33} , d_{31} の測定データは (2.1) 式を, d_{15} の測定データは (3.2) 式を用いて解析した。屈折率は Bieniewski and Czyzak のデータ [54] より得た。

測定を行った結果, $1.548 \mu\text{m}$ で $d_{33} = 9.0 \text{ pm/V}$, $d_{31} = 4.8 \text{ pm/V}$, $d_{15} = 4.3 \text{ pm/V}$, $1.064 \mu\text{m}$ で $d_{33} = 12.5 \text{ pm/V}$, $d_{31} = 6.2 \text{ pm/V}$, $d_{15} = 5.8 \text{ pm/V}$, $0.852 \mu\text{m}$ で $d_{33} = 17.0 \text{ pm/V}$, $d_{31} = 8.1 \text{ pm/V}$, $d_{15} = 8.0 \text{ pm/V}$ と決定した。得られた非線形光学定数の絶対値を図 3.11 に示す。比較のために過去の報告値を一緒に示す。白四角は Soref and Moos

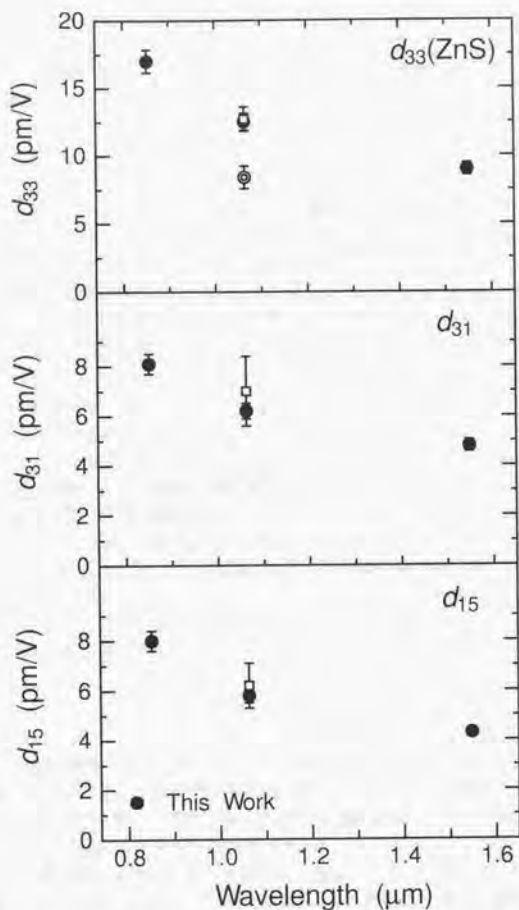


図 3.11 α -ZnS の非線形光学定数の絶対値 (黒丸). 白四角は Singh [13]. 二重丸は Soref and Moos [74] の報告値を示す.

が 1960 年代に報告した値 [74] である。彼らは波長 $1.059 \mu\text{m}$ において透過 SHG 測定により $d_{33}(\text{CdS})$ との相対測定を行った。 $d_{33}/d_{33}(\text{CdS}) = 0.44$ から、本研究で得られた $d_{33}(\text{CdS})$ の絶対値 19.1 pm/V を用いれば (3.9.4 節参照) $d_{36} = 8.4 \text{ pm/V}$ となり、本研究で得られた値の半分程度しかない。一方、Singh は $1.064 \mu\text{m}$ で $d_{11}(\text{quartz})$ と相対測定を行い [13], d_{33} ,

d_{31} 、 d_{15} との相対値をそれぞれ 43.0、23.7、21.0 と求めた。これより、 $d_{33} = 12.9$ pm/V、 $d_{31} = 7.1$ pm/V、 $d_{15} = 6.3$ pm/V となり、本研究で得られた値よりわずかに大きい。これは、Singh が多重反射の効果を無視しているためと考えられるが、詳細な測定条件が書かれていないので推察の域を出ない。

3.9.4 CdS

CdS は六方晶で wurtzite 構造を持ち点群 $6mm$ に属する。本研究では $(11\bar{2}0)$ カットのウェッジ試料を用い、3つの独立な成分 d_{33} 、 d_{31} 、 d_{15} の全てを基本波長 1.548 μm 、1.313 μm 、1.064 μm で測定した。試料は元東京工業大学教授の終元先生が成長した結晶を提供していただいた。CdS は測定した波長範囲では 1.064 μm の第2高調波長 0.532 μm でわずかに吸収があったが、透過率の測定値から吸収長 $1/\alpha$ を見積もると 2100 μm であり、試料の厚さ 170 μm に比べ十分大きかったため無視した。したがって、測定データに対しては全て (2.1) 式を用いて解析した。屈折率は Bieniewski and Czyzak のデータ [54] より得た。

測定を行った結果、1.548 μm で $d_{33} = 14.2$ pm/V、 $d_{31} = 7.4$ pm/V、 $d_{15} = 8.0$ pm/V、1.313 μm で $d_{33} = 16.8$ pm/V、 $d_{31} = 8.3$ pm/V、 $d_{15} = 8.8$ pm/V、1.064 μm で $d_{33} = 19.1$ pm/V、 $d_{31} = 10.1$ pm/V、 $d_{15} = 10.7$ pm/V と決定した。得られた非線形光学定数の絶対値を図 3.11 に示す。比較のために過去の報告値を一緒に示す。近赤外域では 1963 年に Müller らが 1.058 μm で d_{36} (KDP) との相対値を求めた [78]。 d_{33}/d_{36} (KDP) = 63、 d_{31}/d_{36} (KDP) = 32、 d_{15}/d_{36} (KDP) = 35 より $d_{33} = 24.6$ pm/V、 $d_{31} = 12.5$ pm/V、 $d_{15} = 13.7$ pm/V となる。これらの値は本研究で得られた値より 20%以上大きく、多重反射の効果だけでは説明できない差異がある。ただ、CdS はこのとき限りしか測定されていないが、同時期に測定された他の物質については後にそのほとんどが彼ら自身によってより正しい値に更新されている。したがって、この報告値の正確さも低いかもしれない。

3.9.5 ZnSe

ZnSe は zinc blende 構造を持ち結晶点群 $\bar{4}3m$ に属する。本研究では (111) カットウェッジ試料を用いて非線形光学定数 d_{36} の絶対値を波長 0.852 μm で測定した。試料は同和鉱業製のものを用いた。ZnSe は基本波長では透明であるが第2高調波長では吸収が顕著であったため、得られた測定データでは基本波の多重反射のみが見られた。したがって、解析には (3.8) 式を用いた。屈折率は基本波と第2高調波の両方を含む波長範囲にわたって測定された文献が存在しないため、基本波に対しては Marple のデータ [55] を、第2高調波に対する屈折率と吸収係数は Ozaki and Adachi のデータ [56] から得た。測定結果より、 $d_{36} = 53.8$ pm/V と決定した。得られた値を過去の報告値とともに図 3.13 に示す。ただし、本研究では 1.064 μm で測定を行っていないのでこれらの報告値と直接比較することはできない。白四角は Soref and Moos の報告値で、波長 1.059 μm において透過 SHG 測定を用い d_{33} (CdS) との相対測定を行って得られたものである。 d_{36}/d_{33} (CdS) = 1.03 から、本研究で得られた d_{33} (CdS) の絶対値 19.1 pm/V を用いれば $d_{36} = 19.7$ pm/V となる。また、二重丸は Hase らの報告値で、(100)GaAs 基板上に MOCVD 法でテーパーをつけて成長した薄膜の ZnSe 試料を用い、反射第2高調波法により第2高調波パワーの試料厚さ依存性を測定し、基板の GaAs との非線形光学定数の相対値を求めた。測定波長は 1.064 μm で、多重反射の効果も考慮して解析した結果、 d_{36}/d_{36} (GaAs) = 0.16

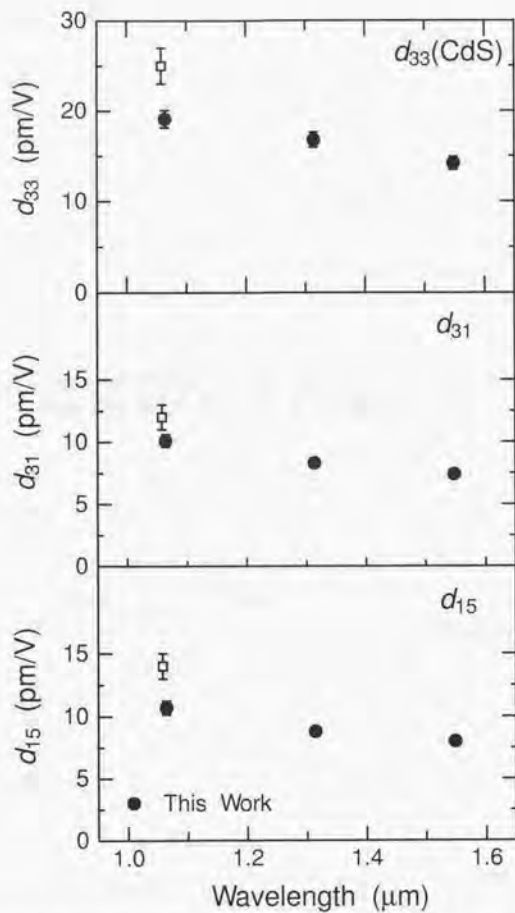


図 3.12 CdS の非線形光学定数の絶対値 (黒丸). 白四角は Miller *et al.* [78] の報告値を示す.

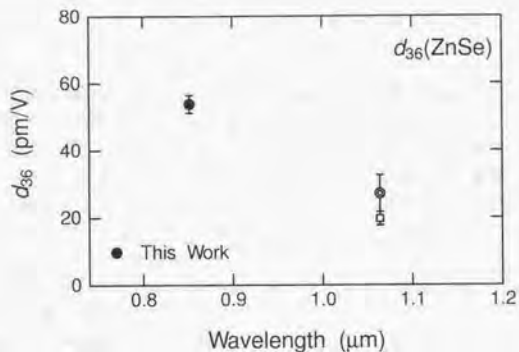


図 3.13 ZnSe の非線形光学定数の絶対値 (黒丸). 白四角は Soref and Moos [74], 白丸は Hase *et al.* [79] の報告値を示す.

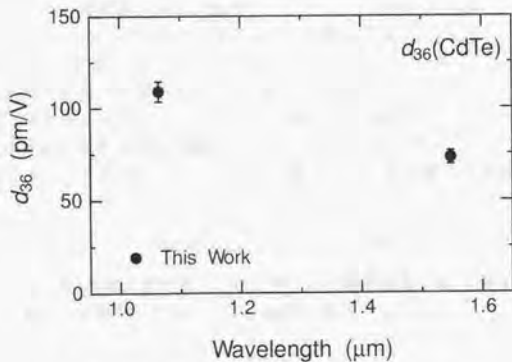


図 3.14 CdTe の非線形光学定数の絶対値 (黒丸).

を得た。本研究で得られた $d_{36}(\text{GaAs})$ の $1.064 \mu\text{m}$ における絶対値 170 pm/V を用いれば、 27 pm/V となる。

3.9.6 CdTe

CdTe は zinc blende 構造を持ち結晶点群 $\bar{4}3m$ に属する。本研究では (111) カットのウェッジ試料を用いて非線形光学定数 d_{36} を基本波波長 $1.548 \mu\text{m}$ と $1.064 \mu\text{m}$ で測定した。試料はジャパンエナジーで成長されたものを用いた。どちらの波長とも、基本波波長では透明であるが第2高調波波長では吸収が顕著であり、得られた測定データでは基本波の多重反射のみが見られた。したがって、解析には (3.8) 式を用いた。また、CdTe は硬度が小さく $700 \mu\text{m}$ 程度の厚さまでしか研磨することができなかった。厚いウェッジ試料では多重反射によるビームの重なりが小さくなってしまいうので、入射基本波のビーム径を $67 \mu\text{m}$ と大きくすることにより、実効的にビームの重なる割合を大きくした。屈折率は基本波と第2高調波の両方を含む波長範囲にわたって測定された文献が存在しないため、基本波に対しては Marple のデータ [55] を、第2高調波に対する屈折率と吸収係数は Adachi らのデータ [57] から得た。測定結果より、 $1.548 \mu\text{m}$ では $d_{36} = 73 \text{ pm/V}$ 、 $1.064 \mu\text{m}$ では $d_{36} = 109 \text{ pm/V}$ と決定した。得られた値を図 3.14 に示す。CdTe は近赤外域ではこれまでに測定例が無く、本研究が初めての測定である。

3.10 非線形光学定数の波長分散と Miller 則

本研究で決定した非線形光学定数の絶対値をもとに、(1.1) 式を用いて Miller's Δ を求めると、表 3.4、表 3.5 のようになる。それぞれの物質、それぞれのテンソル成分ごとに各波長での Miller's Δ を見ると、たとえ透明な波長領域であってもその値は一定であるとはとても言えないことがわかる。その波長依存性は、物質ごと、テンソル成分ごとにまちまちである。例えば、KTP の Δ_{15} は $1.064 \mu\text{m}$ での値が $1.313 \mu\text{m}$ での値より 35% も大きい。一方で、CdS の Δ_{33} は逆に $1.064 \mu\text{m}$ での値が $1.313 \mu\text{m}$ での値よりも 10% 小さくなっている。したがって、非線形光学定数のある波長での測定値から他の波長での値にスケールリングするとき Miller's Δ が一定であるとする仮定を用いると、得られる値に大きな誤差が生じる結果となる。

Miller 則の妥当性は古典的な非調和振動子モデルで説明されてきた。そこでは系は単一の共鳴周波数しか持たないと仮定されている。SHG の場合には2次非線形光学定数は

$$d(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{Nac^3}{2\varepsilon_0 m^2 (\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma)^2 (\omega_0^2 - 4\omega^2 - 4i\omega\gamma)} \quad (3.12)$$

と表される。ここで、 N は電子数密度、 a は定数、 e は電気素量、 m は電子の質量、 ω_0 は共鳴周波数、 γ はダンピング係数である。一方、線形の感受率 $\chi^{(1)}$ は

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m (\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma)} \quad (3.13)$$

と表される。したがって、Miller's Δ は (I.1) 式の定義より、

$$\Delta = -\frac{\varepsilon_0^2 ma}{2N^2 q^3} \quad (3.14)$$

表 3.4 各物質の Miller's Δ の波長依存性

結晶	Δ_{ij} (10^{-13} m/V)	SHG 法			DFG 法 λ_p 0.532 μm	PF 法 λ_p 0.532 μm	PF 法 λ_p 0.488 μm
		1.313 μm	1.064 μm	0.852 μm			
コンダルエント LiNbO_3	Δ_{33}	3.92	4.73	4.34			
	Δ_{31}	0.54	0.73	0.67			0.73
	Δ_{33}	4.12	4.73	4.68	0.68	0.68	
1% MgO : LiNbO_3	Δ_{31}	0.54	0.73	0.68			
	Δ_{33}	4.19	4.81	4.91			
	Δ_{31}	0.58	0.71	0.69			0.75
5% MgO : LiNbO_3	Δ_{31}	2.28	2.78	2.76			
	Δ_{33}		0.18				
	Δ_{31}	3.68	4.15	4.19			
KNbO_3	Δ_{33}	1.54	1.66	1.48			
	Δ_{31}		1.96				
	Δ_{15}	8.39	10.4	10.5			
KTP	Δ_{33}		3.5				
	Δ_{31}		2.1				
	Δ_{32}		3.5				
BBO	Δ_{15}	2.6	3.5	3.4			
	Δ_{24}	1.4	1.8	1.7			
	Δ_{22}	0.35	0.41	0.41	0.38		
KDP	Δ_{33}		0.01				
	Δ_{31}		0.01				
	Δ_{15}		0.01				
quartz	Δ_{36}	2.2	2.2				
	Δ_{11}	1.2	1.2				

表 3.5 各物質の Miller's Δ の波長依存性 (続き)

結晶	Δ_d (10^{-13} m/V)	SHG 法				
		1.548 μm	1.533 μm	1.313 μm	1.064 μm	0.852 μm
GaAs	Δ_{36}		0.85		0.95	
GaP	Δ_{36}			0.53	0.85	1.31
α -ZnS	Δ_{33}	1.2			1.42	1.68
	Δ_{31}	0.61			0.71	0.81
	Δ_{15}	0.55			0.66	0.80
CdS	Δ_{33}	1.61		1.73	1.56	
	Δ_{31}	0.88		0.89	0.85	
	Δ_{15}	0.97		0.97	0.89	
ZnSe	Δ_{36}					2.73
CdTe	Δ_{36}	2.2			2.53	

となり、周波数に依らない定数となることが示される。しかしながら、非線形光学定数の波長分散について定量的に議論するには、単一共鳴周波数モデルでは不十分である。例えば線形の感受率に相当する屈折率 ($n = [\chi^{(1)}]^2 + 1]^{\frac{1}{2}}$) にしても、その波長分散を説明するためには単一共鳴周波数モデルでは測定値との差異が大きくなるため、複数の共鳴周波数を取り入れたモデルを用いる必要がある。

図 3.15 はコングルエント LiNbO_3 の可視から近赤外域における異常光線屈折率の測定データを、単一の共鳴周波数 ω_0 (エネルギー $E_0 = \hbar\omega_0$) を持つ非調和振動子モデル

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{a_0/\hbar^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (3.15)$$

を用いてフィッティングした結果である。ここで、 $a_0 = 168.4 \text{ eV}^2$, $E_0 = 6.901 \text{ eV}$ である。長波長側をはじめ、全体として測定値とのずれが大きい。一方、3つの共鳴周波数 $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ (エネルギー $E_1 = \hbar\omega_1, E_2 = \hbar\omega_2, E_3 = \hbar\omega_3$) を持つモデルでは線形の感受率は

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{a/\hbar^2}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{b/\hbar^2}{\omega_2^2 - \omega^2} + \frac{c/\hbar^2}{\omega_3^2 - \omega^2} \quad (3.16)$$

と表され、これを用いると図 3.16 のように測定値と非常に良く一致させることができる [80]。ここで、 $a = 223.9 \text{ eV}^2$, $E_1 = 8.667 \text{ eV}$, $b = 13.81 \text{ eV}^2$, $E_2 = 4.805 \text{ eV}$, $c = 0.03309 \text{ eV}^2$, $E_3 = 0.06079 \text{ eV}$ である。2次非線形光学定数 d も3つの共鳴周波数を持つ非調和振動子モデルによって、

$$d(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{A/\hbar^6}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2(\omega_1^2 - 4\omega^2)} + \frac{B/\hbar^6}{(\omega_2^2 - \omega^2)^2(\omega_2^2 - 4\omega^2)} + \frac{C/\hbar^6}{(\omega_3^2 - \omega^2)^2(\omega_3^2 - 4\omega^2)} \quad (3.17)$$

と表せば、Miller's Δ はもはや一定値とはならない。図 3.17 は本研究での測定結果より得られたコングルエント LiNbO_3 の Δ_{33} (白四角) と、(1.1) 式に (3.16), (3.17) 式を代入して得ら

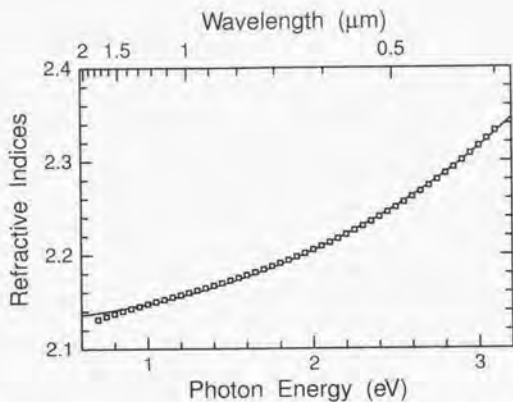


図 3.15 コングルエント LiNbO_3 の異常光線屈折率 (白四角) と、単一の共鳴周波数を持つ非調和振動子モデルを用いたフィッティング結果 (実線)。

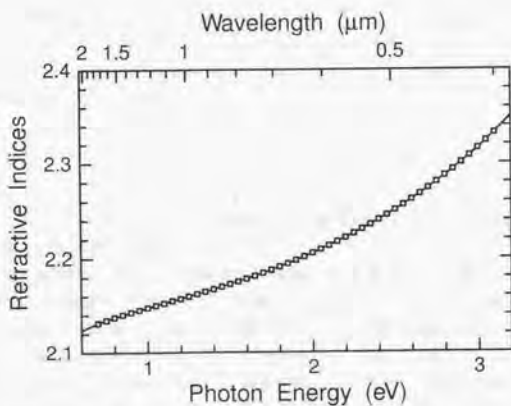


図 3.16 コングルエント LiNbO_3 の異常光線屈折率 (白四角) と、3つの共鳴周波数を持つ非調和振動子モデルを用いたフィッティング結果 (実線)。

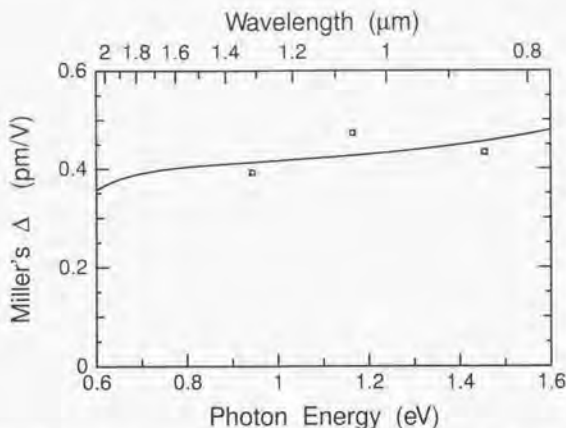


図 3.17 コングリュエント LiNbO_3 の Miller's Δ の実験値 (白四角) と、3つの共鳴周波数を持つ非調和振動子モデルを用いた波長分散曲線 (実線)。

れる Miller's Δ の波長分散曲線 (実線) である。ここで、 $E_1 \sim E_3$ は (3.16) 式と同じ値を用い、 A, B, C はそれぞれ $4.000 \times 10^{-6} \text{ eV}^6 \cdot \text{m/V}$, $1.013 \times 10^{-7} \text{ eV}^6 \cdot \text{m/V}$, $5.000 \times 10^{-11} \text{ eV}^6 \cdot \text{m/V}$ とした。複数の共鳴周波数を取り入れることによって Miller's Δ が波長依存性を示すことがわかる。実験値にはうまくフィットできていないが、これは、このモデルでも非線形光学定数の波長分散を説明するには不十分だからであると考えられる。より厳密なモデルを構築することができれば実験結果を正しく再現できると思われる。

3.11 まとめ

本章ではコングリュエント LiNbO_3 以外に非線形光学定数の測定を行った結晶について、その結果を詳述し、過去の報告値と比較した。

表 3.6、表 3.7 に本研究で決定した非線形光学定数の絶対値を示す。SHG 基本波波長、または、PF、DFG ポンプ光波長での値である。誤差は 10% ($\pm 5\%$) 以下と見積もられ、精度の高い測定によって非線形光学定数の正確な絶対値が得られた。過去の報告値はほとんどが多重反射の効果を見逃した測定によって得られたものであるため、特に、屈折率の大きい物質では真の値よりも過大評価されているものが多いことがわかった。また、複数の波長で測定を行うことにより非線形光学定数の波長分散を明らかにした。Miller's Δ は波長に対して全く一定ではなく、その波長依存性は物質ごと、テンソル成分ごとによりまちまちであった。これは、Miller 則が非線形光学定数の波長スケールを正しく行えるほどには良い法則ではないことを示している。すなわち、単一の共鳴周波数を持つ非調和振動子モデルでは波長分散を説明するのに不十分である。本章では、複数の共鳴周波数を持つ非調和振動子モデルでは Miller's Δ が波長依

存性を示すことを明らかにした。しかし、実際の非線形光学定数の波長分散を正確に説明するには到っていない。より厳密なモデルを構築するためには、より多くの波長で測定を行いデータを増やす必要があると思われる。

表 3.6 2 次非線形光学定数の絶対値*

結晶	d_{ij} (pm/V)	SHG 法			DFG 法 λ_p 0.532 μm	PF 法 λ_p 0.532 μm	PF 法 λ_p 0.488 μm
		1.313 μm	1.064 μm	0.852 μm			
コンダメント LiNbO ₃	d_{33}	19.5	25.2	25.7			
	d_{31}	3.2	4.6	4.8	4.3	4.3	4.8
1%MgO:LiNbO ₃	d_{33}	20.3	24.9	27.5			
	d_{31}	3.2	4.6	4.8			
5%MgO:LiNbO ₃	d_{33}	20.3	25.0	28.4			
	d_{31}	3.4	4.4	4.9			4.9
LiTaO ₃	d_{33}	10.7	13.8	15.1			
	d_{31}		0.85				
KNbO ₃	d_{33}	16.1	19.6	22.3			
	d_{31}	9.2	10.8	11.0			
	d_{15}		12.5				
KTP	d_{33}	11.1	14.6	16.6			
	d_{31}		3.7				
	d_{32}		2.2				
	d_{15}	2.6	3.7	3.9			
	d_{24}	1.4	1.9	1.9			
BBO	d_{22}	1.9	2.2	2.3	2.6		
	d_{33}		0.04				
	d_{31}		0.04				
	d_{15}		0.03				
KDP	d_{36}		0.39				
quartz	d_{11}		0.30				

* 波長は SHG 基本波長または PF, DFG ポンプ波長 (λ_p) を示す。

表 3.7 2次非線形光学定数の絶対値 (続き)^a

結晶	d_{ij} (pm/V)	SHG 法				
		1.548 μm	1.533 μm	1.313 μm	1.064 μm	0.852 μm
GaAs	d_{36}		119		170	
GaP	d_{36}			36.8	70.6	159
α -ZnS	d_{33}	9.0			12.5	17.0
	d_{31}	4.8			6.2	8.1
	d_{15}	4.3			5.8	8.0
CdS	d_{33}	14.2		16.8	19.1	
	d_{31}	7.4		8.3	10.1	
	d_{15}	8.0		8.8	10.7	
ZnSe	d_{36}					53.8
CdTe	d_{36}	73			109	

^a 波長は SHG 基本波長を示す。

第4章 総括

本研究は2次非線形光学定数の正しい絶対値スケールを確立することを目的として、10数種類の重要な非線形光学結晶について、非線形光学定数の絶対値をその波長分散まで含めて正確に決定したものである。本研究で得られた結果を以下に要約する。

- 第2高調波発生 (SHG) 法, パラメトリック蛍光 (PF) 法, 差周波発生 (DFG) 法の3つの測定法を用いて非線形光学定数の絶対値を決定した。また, SHG 法ではウェッジ法と回転型 Maker ブリンジ法の2つの手法を用いた。その結果, いずれの測定手法でも一致した正しい値が得られることが明らかとなった。従来報告されてきた PF 法による測定値は過大評価されていたことがわかった。
- 多重反射の効果を考慮した測定を行った。多重反射の起こる条件下で測定したデータに対しその効果を完全に取り入れた解析を行った。もしくは, 試料に無反射コートをして多重反射の起きない条件下で測定を行った。その結果, 多重反射の効果を無視すると非線形光学定数を過大評価してしまうことを明らかにした。実際, 過去の報告値の多くは測定の際に多重反射の効果が考慮されていなかったため, 屈折率の大きな物質ほど本研究で得られた値よりも大きく見積もられていたことがわかった。
- 半導体レーザを始めとするいくつかの光源を用いて, $0.852 \mu\text{m}$ から $1.548 \mu\text{m}$ の波長範囲で非線形光学定数を測定し, その波長分散を明らかにした。その結果, Miller's Δ は波長に対して全く一定ではなく, 物質ごと, テンソル成分ごとに異なる波長依存性を持つことがわかった。したがって, Miller 則を用いて非線形光学定数の波長スケールリングを行っても正しい値は得られない。非線形光学定数の波長依存性を説明するためには, 従来の単一の共鳴周波数を持つ非調和振動子モデルでは不十分であり, 複数の共鳴周波数を持つモデルを新たに構築する必要があることを示した。波長分散については今後さらに詳細な測定を進め, データを増やす必要があるだろう。一つの物質について最大で3つの波長でしか測定を行っていないので, その間の波長を埋める測定が必要であるし, また, より短波長側, 長波長側での測定も必要である。

以上のことから, 首尾一貫した測定により, 信頼できる絶対値スケールを確立することができたと考えている。

補遺 A 多重反射効果を考慮したSHG理論解析

A.1 はじめに

本研究ではウェッジ法によるSHG測定において、試料内で基本波、第2高調波双方がコヒーレントに多重反射する場合の干渉効果を完全に取り込んだ解析を行った。解析の手順として、まずA.2節において、完全に平行平板の試料に無限平面波が入射した場合の第2高調波強度を、多重反射効果を考慮して求める。次にA.3節ではその結果を用い、実際のウェッジ法測定においてテーパのついた試料にGaussian平面波が入射した場合に生じる第2高調波パワーを求める。

A.2 平行平板中の無限平面波に対する理論解析

図A.1のように、厚さ l の完全に平行平板な試料に $z < 0$ 方向から基本波が無限平面波として垂直に入射する場合を考える。試料の結晶軸のひとつは Z -軸に一致しているものとする。周波数 ω の基本波の電場ベクトル $E_0^\omega(z, t)$ は

$$E_0^\omega(z, t) = \frac{1}{2} E_0^\omega \exp[i(k_0 z - \omega t)] + c.c. \quad (\text{A.1})$$

と表される。ここで、 $k_0 (= \omega/c)$ は真空中の波数を表す。非線形分極は非線形光学定数の一つのテンソル成分 d_{ijk} のみから生じるものとし、このときいずれの添字 i, j, k とも Z -軸に垂

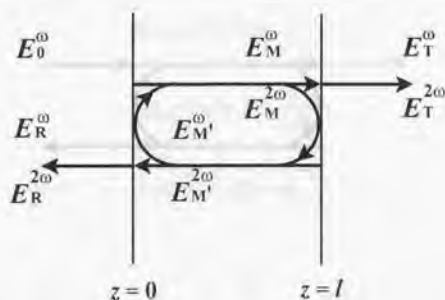


図 A.1 平行平板試料内における基本波・第2高調波それぞれの多重反射。

直な結晶軸を表すとする。

$j = k$ (例えば $d_{ijj} = d_{31}$) の場合には、基本波 $E_0^\omega(z, t)$ の偏光方向を結晶の j -軸に平行に $E_0^\omega = \hat{e}_j E_0^\omega$ として入射する。ここで、 \hat{e}_j は j -方向の単位ベクトルを示す。入射した基本波が媒質中で多重反射を起こすときには、 $+z$ 方向に進行する波

$$E_{Mj}^\omega(z, t) = \frac{1}{2} \hat{e}_j E_{Mj}^\omega \exp[i(k_j z - \omega t)] + \text{c.c.} \quad (\text{A.2})$$

と $-z$ 方向に進行する波

$$E_{M'j}^\omega(z, t) = \frac{1}{2} \hat{e}_j E_{M'j}^\omega \exp[-i(k_j z + \omega t)] + \text{c.c.} \quad (\text{A.3})$$

が生じる。 E_{Mj}^ω 、 $E_{M'j}^\omega$ は多重反射の効果によりそれぞれ

$$E_{Mj}^\omega = \frac{t_j E_0^\omega}{1 - r_j^2 \exp(i\phi_j)}, \quad (\text{A.4})$$

$$E_{M'j}^\omega = \frac{t_j r_j E_0^\omega}{1 - r_j^2 \exp(i\phi_j)} \quad (\text{A.5})$$

と表される。ここで、

$$\phi_j = \frac{2\omega}{c} n_j^\omega l, \quad (\text{A.6})$$

$$t_j = \frac{2}{n_j^\omega + 1}, \quad (\text{A.7})$$

$$r_j = \frac{n_j^\omega - 1}{n_j^\omega + 1}, \quad (\text{A.8})$$

$$k_j = \frac{\omega}{c} n_j^\omega \quad (\text{A.9})$$

であり、 n_j^ω は周波数 ω の j -偏光の光に対する媒質の屈折率を表す。また、第2高調波が発生することによる基本波の減衰は無視している。

一方、 $j \neq k$ (例えば $d_{ijk} = d_{15}$, d_{24}) の場合には、 $E_0^\omega(z, t)$ の偏光方向を j -軸と k -軸の双方から 45° 傾け、 $E_0^\omega = \frac{1}{2}(\hat{e}_j + \hat{e}_k)E_0^\omega$ として入射する。この時には媒質中で $+z$ 方向、 $-z$ 方向に進行する波はそれぞれ

$$E_M^\omega(z, t) = \frac{1}{2} \left\{ \hat{e}_j \frac{1}{\sqrt{2}} E_{Mj}^\omega \exp[i(k_j z - \omega t)] + \hat{e}_k \frac{1}{\sqrt{2}} E_{Mk}^\omega \exp[i(k_k z - \omega t)] \right\} + \text{c.c.}, \quad (\text{A.10})$$

$$E_{M'}^\omega(z, t) = \frac{1}{2} \left\{ \hat{e}_j \frac{1}{\sqrt{2}} E_{M'j}^\omega \exp[-i(k_j z + \omega t)] + \hat{e}_k \frac{1}{\sqrt{2}} E_{M'k}^\omega \exp[-i(k_k z + \omega t)] \right\} + \text{c.c.} \quad (\text{A.11})$$

と表される。

基本波の偏光方向が上記のいずれの場合でも、発生する周波数 2ω の非線形分極は

$$P^{\text{NL}}(z, t) = \frac{1}{2} \hat{e}_i \varepsilon_0 d_{\text{eff}} \left\{ E_{Mj}^\omega E_{Mk}^\omega \exp[i(k_j + k_k)z] + E_{M'j}^\omega E_{Mk}^\omega \exp[-i(k_j - k_k)z] \right. \\ \left. + E_{Mj}^\omega E_{M'k}^\omega \exp[i(k_j - k_k)z] + E_{M'j}^\omega E_{M'k}^\omega \exp[-i(k_j + k_k)z] \right\} \exp(-2i\omega t) \\ + \text{c.c.} \quad (\text{A.12})$$

と表される。今の場合、実効的な非線形光学定数 d_{eff} は d_{ijk} に等しい。試料内 ($0 < z < l$) では、第2高調波はこの非線形分極を含む Maxwell 方程式

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}^{2\omega}(z, t) + \frac{(n^{2\omega})^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}^{2\omega}(z, t)}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{\text{NL}}(z, t)}{\partial t^2} \quad (\text{A.13})$$

に従う。ここで、 $n^{2\omega}$ は周波数 2ω の i -偏光の光に対する媒質の屈折率である。式 (A.13) の一般解は非齊次方程式の特解と齊次方程式の解との和からなっており、以下のように表される。

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{2\omega}(z, t) = & \frac{1}{2} \bar{e}_i [E_M^{2\omega} \exp(ik_f z) + E_M^{2\omega} \exp(-ik_f z) - C_1 \exp(ik_b z) - C_2 \exp(ik_m z) \\ & - C_3 \exp(-ik_m z) - C_4 \exp(-ik_b z)] \exp(-2i\omega t) + \text{c.c.}, \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{2\omega}(z, t) = & \frac{1}{4\omega\mu_0} (\hat{z} \times \bar{e}_i) [k_f E_M^{2\omega} \exp(ik_f z) - k_f E_M^{2\omega} \exp(-ik_f z) \\ & - k_b C_1 \exp(ik_b z) - k_m C_2 \exp(ik_m z) + k_m C_3 \exp(-ik_m z) \\ & + k_b C_4 \exp(-ik_b z)] \exp(-2i\omega t) + \text{c.c.} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

ここで、波数 k_f, k_b, k_m はそれぞれ

$$k_f = \frac{2\omega}{c} n^{2\omega}, \quad (\text{A.16a})$$

$$k_b = \frac{\omega}{c} (n_j^{\omega} + n_k^{\omega}), \quad (\text{A.16b})$$

$$k_m = -\frac{\omega}{c} (n_j^{\omega} - n_k^{\omega}) \quad (\text{A.16c})$$

と定義され、係数 $C_1 \sim C_4$ は

$$C_1 = \frac{d_{\text{eff}}}{k_f^2 - k_b^2} \left(\frac{2\omega}{c} \right)^2 E_{Mj}^{\omega} E_{Mk}^{\omega}, \quad (\text{A.17a})$$

$$C_2 = \frac{d_{\text{eff}}}{k_f^2 - k_m^2} \left(\frac{2\omega}{c} \right)^2 E_{Mj}^{\omega} E_{Mk}^{\omega}, \quad (\text{A.17b})$$

$$C_3 = \frac{d_{\text{eff}}}{k_f^2 - k_m^2} \left(\frac{2\omega}{c} \right)^2 E_{Mj}^{\omega} E_{M'k}^{\omega}, \quad (\text{A.17c})$$

$$C_4 = \frac{d_{\text{eff}}}{k_f^2 - k_b^2} \left(\frac{2\omega}{c} \right)^2 E_{M'j}^{\omega} E_{M'k}^{\omega} \quad (\text{A.17d})$$

で与えられる。また、 \hat{z} は Z-方向の単位ベクトルである。一方、試料の外側では第2高調波は (A.13) の齊次解であるから、 $z < 0$ では

$$\mathbf{E}^{2\omega}(z, t) = \frac{1}{2} \bar{e}_i E_R^{2\omega} \exp[-2i(k_0 z + \omega t)] + \text{c.c.}, \quad (\text{A.18})$$

$$\mathbf{H}^{2\omega}(z, t) = -\frac{1}{2} (\hat{z} \times \bar{e}_i) \frac{k_0}{\omega\mu_0} E_R^{2\omega} \exp[-2i(k_0 z + \omega t)] + \text{c.c.} \quad (\text{A.19})$$

と表され、 $z > l$ では

$$\mathbf{E}^{2\omega}(z, t) = \frac{1}{2} \bar{e}_i E_T^{2\omega} \exp[2i(k_0 z - \omega t)] + \text{c.c.}, \quad (\text{A.20})$$

$$\mathbf{H}^{2\omega}(z, t) = \frac{1}{2} (\hat{z} \times \bar{e}_i) \frac{k_0}{\omega\mu_0} E_T^{2\omega} \exp[2i(k_0 z - \omega t)] + \text{c.c.} \quad (\text{A.21})$$

と表される。

$z=0$ と $z=l$ での境界条件

$$E_R^{2\omega} = E_M^{2\omega} + E_{M'}^{2\omega} - C_1 - C_2 - C_3 - C_4, \quad (\text{A.22a})$$

$$\begin{aligned} -E_R^{2\omega} &= n^{2\omega} E_M^{2\omega} - n^{2\omega} E_{M'}^{2\omega} - \frac{n_j^\omega + n_k^\omega}{2} C_1 - \frac{n_k^\omega - n_j^\omega}{2} C_2 \\ &\quad + \frac{n_k^\omega - n_j^\omega}{2} C_3 + \frac{n_j^\omega + n_k^\omega}{2} C_4, \end{aligned} \quad (\text{A.22b})$$

$$\begin{aligned} E_{2T} &= E_M^{2\omega} e^{ik_f l} + E_{M'}^{2\omega} e^{-ik_f l} - C_1 e^{ik_b l} - C_2 e^{ik_m l} \\ &\quad - C_3 e^{-ik_m l} - C_4 e^{-ik_b l}, \end{aligned} \quad (\text{A.22c})$$

$$\begin{aligned} E_{2T} &= n^{2\omega} E_M^{2\omega} e^{ik_f l} - n^{2\omega} E_{M'}^{2\omega} e^{-ik_f l} - \frac{n_j^\omega + n_k^\omega}{2} C_1 e^{ik_b l} - \frac{n_k^\omega - n_j^\omega}{2} C_2 e^{ik_m l} \\ &\quad + \frac{n_k^\omega - n_j^\omega}{2} C_3 e^{-ik_m l} + \frac{n_j^\omega + n_k^\omega}{2} C_4 e^{-ik_b l} \end{aligned} \quad (\text{A.22d})$$

より、第2高調波振幅 $E_M^{2\omega}$, $E_{M'}^{2\omega}$, $E_R^{2\omega}$, $E_{2T}^{2\omega}$ を求めることができる。このうち、透過第2高調波の振幅 $E_T^{2\omega}$ は

$$\begin{aligned} E_T^{2\omega} &= \frac{4d_{\text{eff}}E_0^2}{\left[(n^{2\omega} - 1)^2 e^{i\phi_f} - (n^{2\omega} + 1)^2 e^{-i\phi_f} \right]} \\ &\quad \times \frac{D_1 e^{-i(\phi_f - \phi_b)} + D_2 e^{i(\phi_f + \phi_b)} + D_3 + D_4 e^{i\phi_b} + D_5 e^{i\phi_k} + D_6 e^{i(\phi_b + \phi_k)}}{\left[(n_j^\omega + 1)^2 - (n_j^\omega - 1)^2 e^{i\phi_j} \right] \left[(n_k^\omega + 1)^2 - (n_k^\omega - 1)^2 e^{i\phi_k} \right]} \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

と求められる。ここで、

$$\phi_f = k_f l = \frac{2\omega}{c} n^{2\omega} l, \quad (\text{A.24a})$$

$$\phi_b = k_b l = \frac{\omega}{c} (n_j^\omega + n_k^\omega) l, \quad (\text{A.24b})$$

$$\phi_m = k_m l = -\frac{\omega}{c} (n_j^\omega - n_k^\omega) l, \quad (\text{A.24c})$$

$$\begin{aligned} D_1 &= \frac{(n^{2\omega} + 1)(n_j^\omega + 1)(n_k^\omega + 1)}{n^{2\omega} - n_b} + \frac{(n^{2\omega} + 1)(n_j^\omega - 1)(n_k^\omega + 1)}{n^{2\omega} - n_m} \\ &\quad + \frac{(n^{2\omega} + 1)(n_j^\omega + 1)(n_k^\omega - 1)}{n^{2\omega} + n_m} + \frac{(n^{2\omega} + 1)(n_j^\omega - 1)(n_k^\omega - 1)}{n^{2\omega} + n_b}, \end{aligned} \quad (\text{A.25a})$$

$$\begin{aligned} D_2 &= -\frac{(n^{2\omega} - 1)(n_j^\omega + 1)(n_k^\omega + 1)}{n^{2\omega} + n_b} - \frac{(n^{2\omega} - 1)(n_j^\omega - 1)(n_k^\omega + 1)}{n^{2\omega} + n_m} \\ &\quad - \frac{(n^{2\omega} - 1)(n_j^\omega + 1)(n_k^\omega - 1)}{n^{2\omega} - n_m} - \frac{(n^{2\omega} - 1)(n_j^\omega - 1)(n_k^\omega - 1)}{n^{2\omega} - n_b}, \end{aligned} \quad (\text{A.25b})$$

$$D_3 = -\frac{2n^{2\omega}(n_b+1)(n_j^\omega+1)(n_k^\omega+1)}{n^{2\omega}-n_b^2}, \quad (\text{A.25c})$$

$$D_4 = -\frac{2n^{2\omega}(n_m+1)(n_j^\omega-1)(n_k^\omega+1)}{n^{2\omega}-n_m^2}, \quad (\text{A.25d})$$

$$D_5 = \frac{2n^{2\omega}(n_m-1)(n_j^\omega+1)(n_k^\omega-1)}{n^{2\omega}-n_m^2}, \quad (\text{A.25e})$$

$$D_6 = \frac{2n^{2\omega}(n_b-1)(n_j^\omega-1)(n_k^\omega-1)}{n^{2\omega}-n_b^2}, \quad (\text{A.25f})$$

$$n_b = \frac{n_j^\omega + n_k^\omega}{2}, \quad (\text{A.26a})$$

$$n_m = \frac{n_k^\omega - n_j^\omega}{2}, \quad (\text{A.26b})$$

である。したがって、透過第2高調波強度 $I^{2\omega}$ は

$$\begin{aligned} I^{2\omega} &= \frac{\varepsilon_0 c}{2} |E_T^{2\omega}|^2 \\ &= \frac{8\omega^2 d_{\text{eff}}^2 (J^\omega)^2}{\varepsilon_0 c^3 n_j^\omega n_k^\omega [n^{2\omega} - (n_j^\omega - n_k^\omega)/2] (\Delta k)^2} F(l)G(l) \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

と表される。ここで、 $I^\omega = (\varepsilon_0 c/2) |E_0^\omega|^2$ は基本波強度である。また、 $F(l)$, $G(l)$ は試料の厚さ l に依存し

$$F(l) = \frac{1}{(1 + F_{2\omega} \sin^2 k_f l)(1 + F_{\omega j} \sin^2 k_j l)(1 + F_{\omega k} \sin^2 k_k l)}, \quad (\text{A.28})$$

$$\begin{aligned} G(l) &= Q^{(1)} \sin^2 \frac{\Delta k}{2} l - Q^{(2)} \sin^2 \frac{k_f + k_b}{2} l - Q^{(3)} \sin^2 k_m l + Q^{(4)} \sin^2 k_f l + Q^{(5)} \sin^2 k_b l \\ &\quad + Q^{(6)} \sin^2 \frac{k_f + k_m}{2} l + Q^{(7)} \sin^2 \frac{k_f - k_m}{2} l - Q^{(8)} \sin^2 k_j l - Q^{(9)} \sin^2 k_k l \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

と表される。 $F(l)$ 中の $F_{2\omega}$, $F_{\omega j}$, $F_{\omega k}$ はフィネスを表す項で、

$$F_{2\omega} = \frac{[(n^{2\omega})^2 - 1]^2}{4(n^{2\omega})^2}, \quad (\text{A.30a})$$

$$F_{\omega j} = \frac{[(n_j^\omega)^2 - 1]^2}{4(n_j^\omega)^2}, \quad (\text{A.30b})$$

$$F_{\omega k} = \frac{[(n_k^\omega)^2 - 1]^2}{4(n_k^\omega)^2}, \quad (\text{A.30c})$$

と定義される。また、 $G(l)$ 中の $\Delta k = k_f - k_b$ は位相不整合を表す項であり、係数 $Q^{(i)}$ ($i =$

1, ..., 9) は屈折率を用いて以下のように定義される。

$$Q^{(1)} = \frac{1}{4(2n^{2\omega} + n_j^\omega + n_k^\omega)^2(2n^{2\omega} + n_j^\omega - n_k^\omega)} \\ \times \{ n^{2\omega}(n_j^\omega + n_k^\omega)(n_j^\omega n_k^\omega + 3) [4(n^{2\omega})^2 - (n_j^\omega)^2 - (n_k^\omega)^2 + 6] \\ + [(n_j^\omega)^2 + 4n_j^\omega n_k^\omega + (n_k^\omega)^2 + 2] [8(n^{2\omega})^2 - (n_j^\omega)^2 - (n_k^\omega)^2 + 2] \}, \quad (\text{A.31a})$$

$$Q^{(2)} = \frac{1}{4(2n^{2\omega} + n_j^\omega + n_k^\omega)^2(2n^{2\omega} + n_j^\omega - n_k^\omega)} \\ \times \{ n^{2\omega}(n_j^\omega + n_k^\omega)(n_j^\omega n_k^\omega + 3) [4(n^{2\omega})^2 - (n_j^\omega)^2 - (n_k^\omega)^2 + 6] \\ - [(n_j^\omega)^2 + 4n_j^\omega n_k^\omega + (n_k^\omega)^2 + 2] [8(n^{2\omega})^2 - (n_j^\omega)^2 - (n_k^\omega)^2 + 2] \}, \quad (\text{A.31b})$$

$$Q^{(3)} = \frac{[(n_j^\omega)^2 - 1] [(n_k^\omega)^2 - 1] [4 - (n_j^\omega - n_k^\omega)^2] [2n^{2\omega} - (n_j^\omega + n_k^\omega)^2]^2}{32n_j^\omega n_k^\omega (2n^{2\omega} + n_j^\omega - n_k^\omega)^2 [2n^{2\omega} - (n_j^\omega - n_k^\omega)]}, \quad (\text{A.31c})$$

$$Q^{(4)} = \frac{n_j^\omega n_k^\omega [(n^{2\omega})^2 - 1] \left\{ [4(n^{2\omega})^2 - (n_j^\omega)^2 - (n_k^\omega)^2 + 2]^2 - 16(n^{2\omega})^2 \right\}}{2(2n^{2\omega} + n_j^\omega + n_k^\omega)^2(2n^{2\omega} + n_j^\omega - n_k^\omega)^2 [2n^{2\omega} - (n_j^\omega - n_k^\omega)]}, \quad (\text{A.31d})$$

$$Q^{(5)} = \frac{[(n_j^\omega)^2 - 1] [(n_k^\omega)^2 - 1] [2n^{2\omega} - (n_j^\omega - n_k^\omega)] [(n_j^\omega + n_k^\omega)^2 - 4]}{32n_j^\omega n_k^\omega (2n^{2\omega} + n_j^\omega + n_k^\omega)^2}, \quad (\text{A.31e})$$

$$Q^{(6)} = \frac{[2n^{2\omega} - (n_j^\omega + n_k^\omega)]}{4(2n^{2\omega} + n_j^\omega + n_k^\omega)(2n^{2\omega} + n_j^\omega - n_k^\omega)^2 [2n^{2\omega} - (n_j^\omega - n_k^\omega)]} \\ \times \{ [4n_j^\omega n_k^\omega - (n_j^\omega)^2 - (n_k^\omega)^2 - 2] [8(n^{2\omega})^2 - (n_j^\omega)^2 - (n_k^\omega)^2 + 2] \\ + n^{2\omega}(n_j^\omega - n_k^\omega)(n_j^\omega n_k^\omega - 3) [4(n^{2\omega})^2 - (n_j^\omega)^2 - (n_k^\omega)^2 + 6] \}, \quad (\text{A.31f})$$

$$Q^{(7)} = \frac{[2n^{2\omega} - (n_j^\omega + n_k^\omega)]}{4(2n^{2\omega} + n_j^\omega + n_k^\omega)(2n^{2\omega} + n_j^\omega - n_k^\omega)^2 [2n^{2\omega} - (n_j^\omega - n_k^\omega)]} \\ \times \{ [4n_j^\omega n_k^\omega - (n_j^\omega)^2 - (n_k^\omega)^2 - 2] [8(n^{2\omega})^2 - (n_j^\omega)^2 - (n_k^\omega)^2 + 2] \\ - n^{2\omega}(n_j^\omega - n_k^\omega)(n_j^\omega n_k^\omega - 3) [4(n^{2\omega})^2 - (n_j^\omega)^2 - (n_k^\omega)^2 + 6] \}, \quad (\text{A.31g})$$

$$Q^{(8)} = \frac{[(n_j^\omega)^2 - 1] [2n^{2\omega} - (n_j^\omega + n_k^\omega)]^2 [2n^{2\omega} - (n_j^\omega - n_k^\omega)]}{16n_j^\omega n_k^\omega \left\{ 8(n^{2\omega})^2 [2(n^{2\omega})^2 - (n_j^\omega)^2 - (n_k^\omega)^2] + [(n_j^\omega)^2 - (n_k^\omega)^2]^2 \right\}} \\ \times [(n_k^\omega)^4 + 13(n_k^\omega)^2 - (n_j^\omega)^2(n_k^\omega)^2 - (n_j^\omega)^2 + 4], \quad (\text{A.31h})$$

$$Q^{(0)} = \frac{[(n_k^\omega)^2 - 1] [2n^{2\omega} - (n_j^\omega + n_k^\omega)]^2 [2n^{2\omega} - (n_j^\omega - n_k^\omega)]}{16n_j^\omega n_k^\omega \left\{ 8(n^{2\omega})^2 [2(n^{2\omega})^2 - (n_j^\omega)^2 - (n_k^\omega)^2] + [(n_j^\omega)^2 - (n_k^\omega)^2]^2 \right\}} \times [(n_j^\omega)^4 + 13(n_j^\omega)^2 - (n_j^\omega)^2 (n_k^\omega)^2 - (n_k^\omega)^2 + 4]. \quad (\text{A.31i})$$

A.3 ウェッジ試料中の Gaussian 平面波に対する理論解析

次に前節の結果を用い、図 2.1 のようなウェッジ角 θ で x 方向にテーパのついた試料に有限のビーム半径を持つ Gaussian 平面波が入射した場合を考える。基本波が Gaussian 強度分布を持っていると、 I^ω は次のように表される。

$$I^\omega(x, y) = I^\omega(0, 0) \exp\left(-\frac{2x^2}{w_x^2}\right) \exp\left(-\frac{2y^2}{w_y^2}\right). \quad (\text{A.32})$$

ここで w_x, w_y はそれぞれ x 方向、 y 方向のビーム半径を表す。したがって、第 2 高調波強度 $I^{2\omega}(x, y)$ は (A.27) 式より、

$$I^{2\omega}(x, y) = \frac{8\omega^2 d_{\text{eff}}^2 [I^\omega(x, y)]^2}{\varepsilon_0 c^3 n_j^\omega n_k^\omega [n^{2\omega} - (n_j^\omega - n_k^\omega)/2] (\Delta k)^2} F[l(x)] G[l(x)], \quad (\text{A.33})$$

と求められる。ここで $l(x)$ は、Gaussian ビームの中心 ($x=0$) での試料の厚さ L と

$$l(x) = L + x \tan \theta. \quad (\text{A.34})$$

なる関係がある。厚さ L における第 2 高調波パワー $P^{2\omega}(L)$ は $I^{2\omega}(x, y)$ をビーム全体にわたって積分することにより求められ、

$$P^{2\omega}(L) = \iint_{-\infty}^{\infty} I^{2\omega}(x, y) dx dy \\ = K' (P^\omega)^2 \left[\frac{2L^2}{\pi^{1/2} w_x^2 w_y^2 (\Delta k L/2)^2} \right] \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{4x^2}{w_x^2}\right) F[l(x)] G[l(x)] dx \quad (\text{A.35})$$

で与えられる。ここで K' は

$$K' = \frac{2\omega^2 d_{\text{eff}}^2}{\pi \varepsilon_0 c^3 n_j^\omega n_k^\omega [n^{2\omega} - (n_j^\omega - n_k^\omega)/2]}, \quad (\text{A.36})$$

と定義され、 $P^\omega = \int_{-\infty}^{\infty} I^\omega(x, y) dx dy = (\pi w_x w_y / 2) I^\omega(0, 0)$ は基本波パワーである。

補遺 B 点群 $\bar{4}3m$ 結晶の (111) 面に基本波を垂直入射した場合の d_{eff} の導出

B.1 はじめに

本研究で用いたウェッジ法では、結晶軸のひとつに垂直にカットした試料を用いたとき、基本波を適当な偏光方向で入射すれば d_{eff} は測定しようとする非線形光学定数 d_{ij} に一致する。一方、点群 $\bar{4}3m$ に属する GaAs, GaP, ZnSe, CdTe の非線形光学定数 d_{36} を測定するときには (111) カットの試料を用いた。本章では、このような試料に直線偏光の基本波を垂直入射した場合、第 2 高調波パワーは偏光方向に依らず一定であり、実効的な非線形光学定数が $d_{\text{eff}} = \sqrt{2/3} d_{36}$ と表されることを示す。

B.2 d_{eff} の導出

点群 ($\bar{4}3m$) の結晶の (111) 面に基本波を垂直に入射した場合を考える。座標軸を図 B.1 のように、(111) 面と結晶の z ([001]) 軸を含む平面との交線方向を Y 軸、(111) 面内で Y 軸と垂直な方向を X 軸とする。すると、座標軸の単位ベクトル $\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}$ と結晶軸の単位ベクトル $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ とは

$$\begin{bmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{bmatrix} \sqrt{3} & -1 & -\sqrt{2} \\ -\sqrt{3} & -1 & -\sqrt{2} \\ 0 & 2 & -\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{X} \\ \hat{Y} \\ \hat{Z} \end{bmatrix} \quad (\text{B.1})$$

なる関係で結び付けられる。したがって、入射基本波 E^{ω} が直線偏光で Y 軸とのなす角が φ であるとき、

$$E^{\omega}(Z, t) = (\hat{X}E_X + \hat{Y}E_Y) \exp[i(k_0Z - \omega t)] \quad (\text{B.2})$$

$$= (\hat{x}E_x + \hat{y}E_y + \hat{z}E_z) \exp[i(k_0Z - \omega t)] \quad (\text{B.3})$$

と表され、基本波の複素振幅 E^{ω} を用いると E_X, E_Y は

$$E_X = E^{\omega} \sin \varphi, \quad (\text{B.4a})$$

$$E_Y = E^{\omega} \cos \varphi, \quad (\text{B.4b})$$

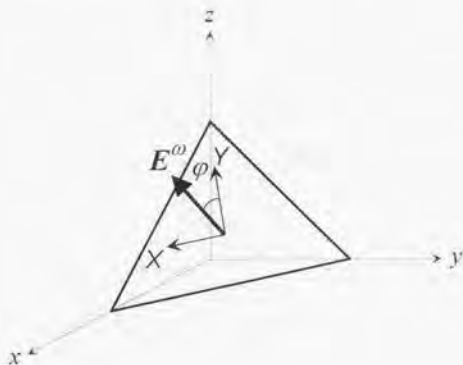


図 B.1 結晶の (111) 面に基本波を垂直入射したときの座標系

また, E_x, E_y, E_z は E_X, E_Y を用いて

$$E_x = \frac{1}{\sqrt{2}}E_X - \frac{1}{\sqrt{6}}E_Y, \quad (\text{B.5a})$$

$$E_y = -\frac{1}{\sqrt{2}}E_X - \frac{1}{\sqrt{6}}E_Y, \quad (\text{B.5b})$$

$$E_z = \sqrt{\frac{2}{3}}E_Y \quad (\text{B.5c})$$

と表される。また, k_0 は真空中の波数を示す。

点群 ($\bar{4}3m$) の結晶の d テンソル成分は

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{36} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{bmatrix} \quad (\text{B.6})$$

と表されるので, (B.5a), (B.5b), (B.5c) を用いると, 非線形分極の各成分はそれぞれ

$$\begin{aligned} P_x^{2\omega} &= 2\varepsilon_0 d_{36} E_y E_z \\ &= 2\varepsilon_0 d_{36} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}E_X E_Y - \frac{1}{3}E_Y^2 \right), \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

$$\begin{aligned} P_y^{2\omega} &= 2\varepsilon_0 d_{36} E_x E_z \\ &= 2\varepsilon_0 d_{36} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}E_X E_Y - \frac{1}{3}E_Y^2 \right), \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

$$\begin{aligned} P_z^{2\omega} &= 2\varepsilon_0 d_{36} E_x E_y \\ &= \varepsilon_0 d_{36} \left(-E_X^2 + \frac{1}{3}E_Y^2 \right) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

と表すことができる。これを XYZ 座標系になおすと、非線形分極の X, Y 成分は、

$$\begin{aligned} P_X^{2\omega} &= \frac{1}{\sqrt{2}} P_x^{2\omega} - \frac{1}{\sqrt{2}} P_y^{2\omega} \\ &= -2\sqrt{\frac{2}{3}} \varepsilon_0 d_{36} E_X E_Y, \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

$$\begin{aligned} P_Y^{2\omega} &= -\frac{1}{\sqrt{6}} P_x^{2\omega} - \frac{1}{\sqrt{6}} P_y^{2\omega} + \sqrt{\frac{2}{3}} P_z^{2\omega} \\ &= -\sqrt{\frac{2}{3}} \varepsilon_0 d_{36} (E_X^2 - E_Y^2) \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

となる。したがって、非線形分極 $P_{\text{NL}}^{2\omega}$ は、

$$\begin{aligned} P_{\text{NL}}^{2\omega} &= \sqrt{(P_X^{2\omega})^2 + (P_Y^{2\omega})^2} \\ &= \sqrt{\frac{2}{3}} \varepsilon_0 d_{36} (E_X^2 + E_Y^2) \\ &= \sqrt{\frac{2}{3}} \varepsilon_0 d_{36} (E^\omega)^2 \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

となり、基本波の偏光方向に依らない。これより、実効的な非線形光学定数 d_{eff} は、

$$d_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{2}{3}} d_{36} \quad (\text{B.13})$$

と表される。また、点群 $\bar{4}3m$ に属する結晶は光学的に等方的であるため、 d_{eff} が基本波の偏光方向に依らないのであれば発生する第 2 高調波パワーもまた基本波の偏光方向に依存せず一定となる。

謝辞

本研究は東京大学工学部物理工学科伊藤良一研究室において行われたものです。卒論のときに本研究を始めるきっかけを与えて下さり、以来、終始熱心なご指導と激励を賜った伊藤良一教授に心から御礼申し上げます。卒論以来、本研究全般にわたって終始親身にご指導、ご討論くださった近藤高志助教授に深く感謝いたします。貴重な時間を割いて本論文を審査していただいた宮野健次郎教授、黒田和男教授、菊池和朗教授、五神真教授に深く感謝いたします。

本研究では多くの人達に良質の測定用結晶や光源を提供していただき、それなくして研究を遂行することはできませんでした。LiNbO₃とLiTaO₃結晶を提供して下さった東芝の植松豊博士、KTP結晶を提供していた住友金属鉱山の岸本俊樹博士、ZnSとCdS結晶を提供していただいた元東京工業大学教授の終元宏博士、ZnSe結晶を提供していただいた同和鉱業の西尾勇博士、CdTe結晶を提供していただいたジャパンエナジーの大森正道博士に感謝いたします。半導体レーザを提供して下さった、日立製作所小諸工場の平尾元尚博士、横河電機の平田隆昭博士、東芝の波多腰玄一博士、沖電気工業の佐久田昌明博士、富士通研究所の鍛塚治彦博士に感謝いたします。ソニー中央研究所の久保田重夫博士を始めとする久保田研究室の皆様にはBBO結晶や測定用レーザを提供していただいたほか、多くの便宜を図っていただきました。深く感謝いたします。

伊藤良一研究室に大学院生・学部学生として在籍された人達、特に本研究の内容に直接携わった津田敬治氏(現東レ)、屋敷健一郎氏(現日本電気)、北本綾子氏(現富士通)、白根昌之氏(現日本電気)、大平圭介氏、中村浩崇氏に心より感謝いたします。また、電気通信大学の助教授でいらした故小笠原長篤先生には有益な討論をしていただき、深く感謝いたしますとともにご冥福を心よりお祈りいたします。

東京大学工学部物理工学科の皆様には研究生活のさまざまな面で大変お世話になりました。深く感謝いたします。

最後に、これまで私を温かく支えてくれた家族に感謝いたします。

参考文献

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, "Generation of optical harmonics," *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118-119 (1961).
- [2] R. C. Miller, W. A. Nordland, and P. M. Bridenbaugh, "Dependence of second-harmonic-generation coefficients of LiNbO₃ on melt composition," *J. Appl. Phys.* **42**, 4145-4147 (1971).
- [3] M. M. Choy and R. L. Byer, "Accurate second-order susceptibility measurements of visible and infrared nonlinear crystals," *Phys. Rev. B* **14**, 1693-1706 (1976).
- [4] H. Vanherzeele and J. D. Bierlein, "Magnitude of the nonlinear-optical coefficients of KTiOPO₄," *Opt. Lett.* **17**, 982-984 (1992).
- [5] E. C. Cheung, K. Koch, G. T. Moore, and J. M. Liu, "Measurements of second-order nonlinear optical coefficients from the spectral brightness of parametric fluorescence," *Opt. Lett.* **19**, 168-170 (1994).
- [6] J.-J. Zou, M. Abed, and A. Clairon, "Type-II frequency doubling at $\lambda = 1.30 \mu\text{m}$ and $\lambda = 2.53 \mu\text{m}$ in flux-grown potassium titanyl phosphate," *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 2004-2015 (1994).
- [7] R. C. Eckardt, H. Masuda, Y. X. Fan, and R. L. Byer, "Absolute and relative nonlinear optical coefficients of KDP, KD*P, BaB₂O₄, LiIO₃, MgO:LiNbO₃, and KTP measured by phase-matched second-harmonic generation," *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 922-933 (1990).
- [8] P. J. Kupecek, C. A. Schwartz, and D. S. Chemla, "Silver thiogallate (AgGaS₂) - part I: Nonlinear optical properties," *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-10**, 540-545 (1974).
- [9] P. Canarelli, Z. Benko, A. H. Hielscher, R. F. Curl, and F. K. Tittel, "Measurement of nonlinear coefficient and phase matching characteristics of AgGaS₂," *IEEE J. Quantum Electron.* **28**, 52-55 (1992).
- [10] K. Hagimoto and A. Mito, "Determination of the second-order susceptibility of ammonium dihydrogen phosphate and α -quartz at 633 and 1064 nm," *Appl. Opt.* **34**, 8276-8282 (1995).
- [11] D. A. Roberts, "Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals: A plea for standardization of nomenclature and conventions," *IEEE J. Quantum Electron.* **28**, 2057-2074 (1992).
- [12] S. K. Kurtz, J. Jerphagnon, and M. M. Choy, "Nonlinear dielectric susceptibilities," in *Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III*, **11**, ch. 6, K. -H. Hellwege and A. M. Hellwege, Eds. (Springer-Verlag, Berlin, 1979); updated in 1984 edition (Jerphagnon/Kurtz/Oudar, **18**, ch. S6).
- [13] S. Singh, "Nonlinear Optical Materials", in *Handbook of Laser Science and Technology*, Vol. III, Part 1, M. J. Weber, Ed. (Boca Raton, CRC Press, FL, 1986).
- [14] N. Bloembergen and P. S. Pershan, "Light waves at the boundary of nonlinear media," *Phys. Rev.* **128**, 606-622 (1962).

参考文献

- [15] R. Morita, T. Kondo, Y. Kaneda, A. Sugihashi, N. Ogasawara, S. Umegaki, and R. Ito, "Multiple-reflection effects in optical second-harmonic generation," *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1134-L1136 (1988).
- [16] R. C. Miller, "Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals," *Appl. Phys. Lett.* **5**, 17-19 (1964).
- [17] C. G. B. Garrett and F. N. H. Robinson, "Miller's phenomenological rule for computing nonlinear susceptibilities," *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-2**, 328-329 (1966).
- [18] C. G. B. Garrett, "Nonlinear optics, anharmonic oscillators, and pyroelectricity," *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-4**, 70-84 (1968).
- [19] S. Scandolo and F. Bassani, "Miller's rule and the static limit for second-harmonic generation," *Phys. Rev. B* **51**, 6928-6931 (1995).
- [20] A. Kitamoto, T. Kondo, I. Shoji, and R. Ito, "Absolute measurement of second-order nonlinear optical coefficient of LiNbO₃ by parametric processes," *Opt. Rev.* **2**, 280-284 (1995).
- [21] G. A. Magel, M. M. Fejer, and R. L. Byer, "Quasi-phase-matched second-harmonic generation of blue light in periodically poled LiNbO₃," *Appl. Phys. Lett.* **56**, 108-110 (1990).
- [22] X. Cao, B. Rose, R. V. Ramaswamy, and R. Srivastava, "Efficient direct diode-laser frequency doubling in quasi-phase-matched LiNbO₃ waveguides," *Opt. Lett.* **17**, 795-797 (1992).
- [23] C. Q. Xu, H. Okayama, K. Shinozaki, K. Watanabe, and M. Kawahara, "Wavelength conversions ~ 1.5 μm by difference frequency generation in periodically domain-inverted LiNbO₃ channel waveguides," *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1170-1172 (1993).
- [24] M. L. Bortz, S. J. Field, M. M. Fejer, D. W. Nam, R. G. Waarts, and D. F. Welch, "Noncritical quasi-phase-matched second harmonic generation in an annealed proton-exchanged LiNbO₃ waveguide," *IEEE J. Quantum Electron.* **30**, 2953-2960 (1994).
- [25] K. Yamamoto, H. Yamamoto, and T. Taniuchi, "Simultaneous sum-frequency and second-harmonic generation from a proton-exchanged MgO-doped LiNbO₃ waveguide," *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1227-1229 (1991).
- [26] W. J. Kozlovsky, C. D. Nabors, and R. L. Byer, "Efficient second harmonic generation of a diode-laser-pumped CW Nd:YAG laser using monolithic MgO:LiNbO₃ external resonant cavities," *IEEE J. Quantum Electron.* **24**, 913-919 (1988).
- [27] D. C. Gerstenberger, G. E. Tye, and R. W. Wallace, "Optical parametric oscillation in MgO:LiNbO₃ driven by a diode pumped single frequency Q-switched laser," *IEEE Photon. Technol. Lett.* **2**, 15-17 (1990).
- [28] G. D. Boyd, R. C. Miller, K. Nassan, W. L. Bond, and A. Savage, "LiNbO₃: An efficient phase matchable nonlinear optical material," *Appl. Phys. Lett.* **5**, 234-236 (1964).
- [29] D. A. Kleinman and R. C. Miller, "Dependence of second-harmonic generation on the position of the focus," *Phys. Rev.* **148**, 302-312 (1966).
- [30] R. C. Miller and A. Savage, "Temperature dependence of the optical properties of ferroelectric LiNbO₃ and LiTaO₃," *Appl. Phys. Lett.* **9**, 169-171 (1966).
- [31] R. L. Byer and S. E. Harris, "Power and bandwidth of spontaneous parametric emission," *Phys. Rev.* **168**, 1064-1068 (1968).

- [32] J. E. Bjorkholm, "Relative measurement of the optical nonlinearities of KDP, ADP, LiNbO₃, and α -HIO₃," IEEE J. Quantum Electron. **QE-4**, 970-972 (1968); J. E. Bjorkholm, "Correction to 'Relative measurement of the optical nonlinearities of KDP, ADP, LiNbO₃, and α -HIO₃,'" IEEE J. Quantum Electron. **QE-5**, 260 (1969).
- [33] W. F. Hagen and P. C. Magnante, "Efficient second-harmonic generation with diffraction-limited and high-spectral-radiance Nd-glass lasers," J. Appl. Phys. **40**, 219-224 (1969).
- [34] B. F. Levine and C. G. Bethea, "Nonlinear susceptibility of GaP: relative measurement and use of measured values to determine a better absolute value," Appl. Phys. Lett. **20**, 272-275 (1972).
- [35] G. D. Boyd, H. Kasper, and J. H. Mcfee, "Linear and nonlinear optical properties of AgGaS₂, CuGaS₂, and CuInS₂, and theory of the wedge technique for the measurement of nonlinear coefficients," IEEE J. Quantum Electron. **QE-7**, 563-573 (1971).
- [36] G. J. Edwards and M. Lawrence, "A temperature-dependent dispersion equation for congruently grown lithium niobate," Opt. Quantum Electron. **16**, 373-375 (1984).
- [37] T. Furuse and I. Sakuma, "Internal second harmonic generation in InGaAsP DH lasers," Opt. Commun. **35**, 413-416 (1980).
- [38] N. Ogasawara, R. Ito, H. Rokukawa, and W. Katsurashina, "Second harmonic generation in an AlGaAs double-heterostructure laser," Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 1386-1387 (1987).
- [39] J. Jerphagnon and S. K. Kurtz, "Maker fringes: A detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals," J. Appl. Phys. **41**, 1667-1681 (1970).
- [40] P. S. Bechthold and S. Haussühl, "Nonlinear optical properties of orthorhombic barium formate and magnesium Barium fluoride," Appl. Phys. **14**, 403-410 (1977).
- [41] W. N. Herman and L. M. Hayden, "Maker fringes revisited: second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials," J. Opt. Soc. Am. B **12**, 416-427 (1995).
- [42] P. Canarelli, Z. Benko, R. Curl, and F. K. Tittel, "Continuous-wave infrared laser spectrometer based on difference frequency generation in AgGaS₂ for high-resolution spectroscopy," J. Opt. Soc. Am. B **9**, 197-202 (1992).
- [43] 例え(註). R. W. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic Press, Boston, 1992).
- [44] G. C. Ghosh and G. C. Bhar, "Temperature dispersion in ADP, KDP, KD*P for nonlinear devices," IEEE J. Quantum Electron. **QE-18**, 143-145 (1982).
- [45] D. E. Gray, Ed., *American Institute of Physics Handbook*, 3rd ed. (McGraw-Hill, New York, 1972).
- [46] W. L. Bond, "Measurement of the refractive indices of several crystals," J. Appl. Phys. **36**, 1674-1677 (1965).
- [47] B. Zysset, I. Biaggio, and P. Günter, "Refractive indices of orthorhombic KNbO₃. I. Dispersion and temperature dependence," J. Opt. Soc. Am. B **9**, 380-386 (1992).
- [48] J. D. Bierlein and H. Vanherzeele, "Potassium titanyl phosphate: Properties and new applications," J. Opt. Soc. Am. B **6**, 622-633 (1989).
- [49] S. Kubota, M. Oka, L. Y. Liu, T. Okamoto, M. Watanabe, Y. Taguchi, H. Masuda, T. Fukui, W. Wiechmann, H. Kikuchi, and A. Godil, "Recent progress in the quality of KTiOPO₄ and β -BaB₂O₄ crystals used for the mi-green SHG laser and 1.5 W of cw 266 nm generation," Proc. SPIE **2379**, 228-234 (1995).

- [50] D. T. F. Marple, "Refractive index of GaAs," *J. Appl. Phys.* **35**, 1241-1242 (1964).
- [51] D. E. Aspnes, S. M. Kelso, R. A. Logan, and R. Bhat, "Optical properties of $Al_xGa_{1-x}As$," *J. Appl. Phys.* **60**, 754-767 (1986).
- [52] D. F. Nelson and E. H. Turner, "Electro-optic and piezoelectric coefficients and refractive index of gallium phosphide," *J. Appl. Phys.* **39**, 3337-3343 (1968).
- [53] D. E. Aspnes and A. A. Studna, "Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV," *Phys. Rev. B* **27**, 985-1009 (1983).
- [54] T. M. Bieniewski and S. J. Czyzak, "Refractive indexes of single hexagonal ZnS and CdS crystals," *J. Opt. Soc. Am.* **53**, 496 (1963).
- [55] D. T. F. Marple, "Refractive index of ZnSe, ZnTe, and CdTe," *J. Appl. Phys.* **35**, 539-542 (1964).
- [56] S. Ozaki and S. Adachi, "Optical constants of $ZnSe_xTe_{1-x}$ ternary alloys," *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 2620-2625 (1993).
- [57] S. Adachi, T. Kimura, and N. Suzuki, "Optical properties of CdTe: Experiment and modeling," *J. Appl. Phys.* **74**, 3435-3441 (1993).
- [58] R. S. Craxton, "High efficiency frequency tripling schemes for high-power Nd:glass lasers," *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-17**, 1771-1782 (1981).
- [59] D. Eimerl, "Electro-optic, linear, and nonlinear optical properties of KDP and its isomorphs," *Ferroelect.* **72**, 95-139 (1987).
- [60] J. Jerphagnon and S. K. Kurtz, "Optical nonlinear susceptibilities: Accurate relative values for quartz, ammonium dihydrogen phosphate, and potassium dihydrogen phosphate," *Phys. Rev. B* **1**, 1739-1744 (1970).
- [61] A. Mito, K. Hagimoto, and C. Takahashi, "Determination of the Third-order optical nonlinear susceptibility of fused silica using optical harmonic generation methods," *Nonlinear Optics* **13**, 3-18 (1995).
- [62] Y. Uematsu, "Nonlinear optical properties of $KNbO_3$ single crystal in the orthorhombic phase," *Jpn. J. Appl. Phys.* **13**, 1362-1368 (1974).
- [63] J.-C. Baumert, J. Hoffnagle, and P. Günter, "Nonlinear optical effects in $KNbO_3$ crystals at $Al_xGa_{1-x}As$, dye, ruby and Nd:YAG laser wavelengths," *Proc. SPIE* **492**, 374-385 (1984).
- [64] T. Pliska, D. Fluck, P. Günter, L. Beckers, and C. Buchal, "Linear and nonlinear optical properties of $KNbO_3$ ridge waveguides," *J. Appl. Phys.* **84**, 1186-1195 (1998).
- [65] T. Y. Fan, C. E. Huang, B. Q. Hu, R. C. Eckardt, Y. X. Fan, R. L. Byer, and R. S. Feigelson, "Second harmonic generation and accurate index of refraction measurements in flux-grown $KTiOPO_4$," *Appl. Opt.* **26**, 2390-2394 (1987).
- [66] D. W. Anthon and C. D. Crowder, "Wavelength dependent phase matching in KTP," *Appl. Opt.* **27**, 2630-2652 (1988).
- [67] K. Kato, "Parametric oscillation at 3.2 μm in KTP pumped at 1.064 μm ," *IEEE J. Quantum Electron.* **27**, 1137-1140 (1991).
- [68] T. Kishimoto and M. Itoh, "Physical and nonlinear properties of ferroelectric $KTiOPO_4$," *Solid State Phys. (Japan)* **25**, 597-608 (1990).

参考文献

- [69] B. Boulanger, J. P. Fève, G. Marnier, B. Ménaert, X. Cabirol, P. Villeval, and C. Bonnin, "Relative sign and absolute magnitude of $d^{(2)}$ nonlinear coefficients of KTP from second-harmonic-generation measurements," *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 750-757 (1994).
- [70] R. DeSalvo, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae, G. Stegeman, E. W. Van Stryland, and H. Vanherzele, "Self-focusing and self-defocusing by cascaded second-order effects in KTP," *Opt. Lett.* **17**, 28-30 (1992).
- [71] R. J. Bolt and M. van der Mooren, "Single shot bulk damage threshold and conversion efficiency measurements on flux grown KTiOPO_4 (KTP)," *Opt. Commun.* **100**, 399-410 (1993).
- [72] C. Chen, B. Wu, A. Jiang, and G. You, "A new-type ultraviolet SHG crystal — $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$," *Sci. Sin. Ser. B* **28**, 235 - 243 (1985).
- [73] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E. K. Graham, and A. Zalkin, "Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate," *J. Appl. Phys.* **62**, 1968 - 1983 (1987).
- [74] R. A. Soref and H. W. Moos, "Optical second-harmonic generation in ZnS-CdS and CdS-CdSe alloys," *J. Appl. Phys.* **35**, 2152-2158 (1964).
- [75] R. K. Chang, J. Ducuing, and N. Bloembergen, "Dispersion of the optical nonlinearity in semiconductors," *Phys. Rev. Lett.* **15**, 415-418 (1965).
- [76] W. D. Johnston, Jr. and I. P. Kaminow, "Contributions to optical nonlinearity in GaAs as determined from Raman scattering efficiencies," *Phys. Rev.* **188**, 1209-1211 (1969).
- [77] W. G. Spitzer, M. Gershenzon, C. J. Frosch, and D. F. Gibbs, "Optical absorption in *n*-type gallium phosphide," *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 339-341 (1959).
- [78] R. C. Miller, D. A. Kleinman, and A. Savage, "Quantitative studies of optical harmonic generation in CdS, BaTiO_3 , and KH_2PO_4 type crystals," *Phys. Rev. Lett.* **11**, 146-149 (1963).
- [79] Y. Hase, K. Kumata, S. S. Kano, M. Ohashi, T. Kondo, R. Ito, and Y. Shiraki, "New method for determining the nonlinear optical coefficients of thin films," *Appl. Phys. Lett.* **61**, 145-146 (1992).
- [80] D. E. Zelmon, D. L. Small, and D. Jundt, "Infrared corrected Sellmeier coefficients for congruently grown lithium niobate and 5 mol. % magnesium oxide-doped lithium niobate," *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 3319-3322 (1997).

研究業績リスト

原著論文

- [1] I. Shoji, T. Kondo, A. Kitamoto, M. Shirane, and R. Ito, "Absolute scale of second-order nonlinear-optical coefficients," *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2268-2294 (1997).
- [2] A. Kitamoto, T. Kondo, I. Shoji, and R. Ito, "Absolute measurement of second-order nonlinear optical coefficient of LiNbO_3 by parametric processes," *Optical Review* **2**, 280-284 (1995).
- [3] I. Shoji, H. Nakamura, K. Ohdaira, T. Kondo, R. Ito, T. Okamoto, K. Tatsuki, and S. Kubota, "Absolute measurement of second-order nonlinear-optical coefficients of β - BaB_2O_4 for visible to ultraviolet second-harmonic wavelengths," *J. Opt. Soc. Am. B* (*in press*).

解説論文

- [1] I. Shoji, T. Kondo, and R. Ito, "Absolute scale of quadratic nonlinear-optical susceptibilities," to be published in *ICO Book Vol. 4, Trends in Optics and Photonics*, T. Asakura, Ed. (Springer-Verlag, Heidelberg, 1999).
- [2] 近藤高志, 庄司一郎, 伊藤良一, "非線形感受率の絶対値スケール," *光学* **26**, 142-143 (1997).

学会発表

- [1] 庄司一郎, 中村浩崇, 近藤高志, 伊藤良一, 吉村政志, 森勇介, 佐々木孝友, " $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ の 2 次非線形光学定数の絶対測定," 第 46 回応用物理学関係連合講演会, 1999 年 3 月, 野田.
- [2] 庄司一郎, 中村浩崇, 近藤高志, 伊藤良一, " β - BaB_2O_4 の 2 次非線形光学定数の絶対測定 (II)," 第 59 回応用物理学学会学術講演会, 1998 年 9 月, 広島 (15a-T-2).
- [3] I. Shoji, A. Kitamoto, M. Shirane, T. Kondo, and R. Ito, "Absolute scale of the second-order nonlinear optical coefficients," 3rd Mediterranean Workshop and Topical Meeting - Novel Optical Materials and Applications (NOMA '97) -, June 1997, Cetraro, Italy.
- [4] 庄司一郎, 大平圭介, 近藤高志, 伊藤良一, " β - BaB_2O_4 の 2 次非線形光学定数の絶対測定," 第 58 回応用物理学学会学術講演会, 1997 年 10 月, 秋田 (3p-ZB-15).

- [5] 庄司一郎, 瓜生英敏, 藤間卓也, 近藤高志, 伊藤良一, “電界を印加した半導体量子井戸の2次非線形光学定数の測定,” 第44回応用物理学関係連合講演会, 1997年3月, 船橋 (30p-NE-10).
- [6] I. Shoji, A. Kitamoto, M. Shirane, T. Kondo, and R. Ito, “Absolute scale of the second-order nonlinear optical coefficients,” *Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals, and Applications (NLO '96)*, July 1996, Maui.
- [7] 庄司一郎, 白根昌之, 近藤高志, 伊藤良一, “化合物半導体の2次非線形光学定数の絶対測定,” 第43回応用物理学関係連合講演会, 1996年3月, 朝霞 (26a-D-10).
- [8] 庄司一郎, 北本綾子, 近藤高志, 伊藤良一, “2次非線形光学定数の絶対値スケール,” 第42回応用物理学関係連合講演会, 1995年3月, 平塚 (28p-ZF-5).
- [9] I. Shoji, A. Kitamoto, T. Kondo, and R. Ito, “Redetermination of the absolute scale of the second-order nonlinear optical coefficients,” *5th European Quantum Electronics Conference (EQEC '94)*, August 1994, Amsterdam.
- [10] I. Shoji, T. Kondo, and R. Ito, “Redetermination of the absolute magnitudes of the nonlinear optical coefficients using a laser diode,” *Frontiers in Information Optics, Topical Meeting of the International Commission for Optics*, April 1994, Kyoto.
- [11] 庄司一郎, 近藤高志, 伊藤良一, “2次非線形光学定数の絶対測定 - Miller 則の検証 -,” 第41回応用物理学関係連合講演会, 1994年3月, 川崎 (28p-G-9).
- [12] 庄司一郎, 近藤高志, 伊藤良一, “GaP の非線形光学定数の絶対測定,” 第54回応用物理学学会学術講演会, 1993年9月, 札幌 (28a-G-2).
- [13] 庄司一郎, 近藤高志, 伊藤良一, “半導体レーザーを用いた LiTaO₃ の非線形光学定数の絶対測定,” 第40回応用物理学関係連合講演会, 1993年3月, 東京 (29a-SA-3).
- [14] 近藤高志, 庄司一郎, 屋敷健一郎, 津田敏治, 小笠原長篤, 伊藤良一, “半導体レーザーを用いた非線形光学定数の絶対測定,” 第53回応用物理学学会学術講演会, 1992年9月, 大阪 (18a-X-4).
- [15] T. Kondo, I. Shoji, K. Yashiki, and R. Ito, “Absolute measurements of second-harmonic generation coefficients using a laser diode,” *Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals, and Applications (NLO '92)*, August 1992, Hawaii.
- [16] T. Kondo, I. Shoji, K. Yashiki, and R. Ito, “Absolute nonlinear optical coefficient measurement of lithium niobate using a laser diode,” *18th International Quantum Electronics Conference (IQEC '92)*, June 1992, Vienna.



